

Appunti dal corso di

Meccanica statistica 1^o

tratti dal libro K.Huang - Statistical mechanics

Carlo Nicolini, 6 Gennaio 2007

Indice

1	Teoria cinetica dei gas	5
1.1	Funzione di distribuzione	5
1.2	Collisioni binarie	7
1.3	Sezione d'urto	8
1.3.1	Proprietà di simmetria	8
1.4	Teorema H di Boltzmann	10
1.4.1	Considerazioni sul teorema \mathcal{H}	11
1.5	Leggi di conservazione	12
1.6	Equazioni di stato all'equilibrio	14
1.6.1	Equilibrio in presenza di forze esterne	15
1.7	Legame con la termodinamica	16
1.8	Interpretazione del teorema H	16
2	Fenomeni di trasporto	19
2.1	Leggi di conservazione	20
2.2	Approssimazione di ordine zero	23
2.2.1	Legame con la termodinamica	25
2.3	Propagazione del suono	25
2.4	Approssimazione del primo ordine	27
2.4.1	Propagazione ed attenuazione delle onde sonore	30
2.5	Espansione libera di un gas intrappolato armonicamente	31
3	Meccanica statistica classica	33
3.1	Introduzione	33
3.2	L'insieme microcanonico	34
3.3	Derivazione della termodinamica	38
3.3.1	Teorema di equipartizione	38
3.4	Gas classico ideale nel microcanonico	40
3.5	Il paradosso di Gibbs	41
3.6	L'insieme canonico	42
3.7	Funzione di partizione	43
3.8	Fluttuazioni di energia nell'insieme canonico	44
3.8.1	Equivalenza fra ensemble canonico e microcanonico	45
3.9	Gas classico ideale nell'ensemble canonico	47
3.10	L'insieme grancanonico	48
3.11	Gas classico ideale nell'insieme grancanonico	52

4	Meccanica statistica fuori dall'equilibrio	55
4.1	Moto browniano	55
4.2	Analisi armonica	59
4.2.1	Processi stazionari	60
4.3	Teoria generale dei processi stocastici	61
4.3.1	Processi stazionari	62
4.3.2	Classificazione dei processi stocastici	63
4.4	Master equation	63
4.4.1	Esempi applicativi: la clessidra	65
4.4.2	Dinamica di una popolazione	66
4.5	Equazione di Fokker-Planck	68
4.5.1	Equazione di Fokker-Planck per la diffusione	69
4.5.2	Equazione di Fokker Planck per il moto browniano	71
5	Appendice	73
5.1	Moltiplicatori di Lagrange	73
5.2	Metodo della distribuzione più probabile	73
5.3	Probabilità delle fluttuazioni spontanee: calcolo teorico	77
5.4	Integrali comodi	78

Capitolo 1

Teoria cinetica dei gas

1.1 Funzione di distribuzione

Il sistema in considerazione nella teoria cinetica è un gas diluito di N molecole in un volume V . Le condizioni di temperatura sono tali che la lunghezza d'onda di De Broglie è molto minore della distanza media fra particelle, ossia il gas è classico e non presenta comportamenti quantistici:

$$\frac{\hbar}{\sqrt{2mk_B T}} \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} \ll 1$$

La descrizione classica è valida finchè questa lunghezza d'onda è minore in genere di 10^2 \AA .

Non siamo interessati al moto di ogni singola particella (il gas tipicamente ne contiene un numero di 10^{23}) ma piuttosto ad una funzione di distribuzione

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) \quad (1.1)$$

tale per cui $dN = f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v$ è il numero di molecole che all'istante t hanno una posizione nel volumetto d^3r e una velocità compresa nel volumetto d^3v dello spazio delle velocità. Una volta suddiviso lo spazio delle fasi in cellette di volume

$$\omega = d^3r d^3v$$

questa celletta deve essere abbastanza grande da considerare un numero di particelle sufficientemente elevato $dN \gg 1$ ma sufficientemente piccola per una descrizione microscopica del mondo macroscopico. Se il volume è scelto sufficientemente grande per considerare un numero di circa 10^{19} particelle e la densità non varia troppo in questo volume allora si possono approssimare le somme con degli integrali nello spazio delle fasi:

$$\sum f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v \approx \int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v \quad (1.2)$$

Avendo definito la funzione di distribuzione possiamo, attraverso la *condizione di normalizzazione*, specificarne le caratteristiche, in particolare per N abbastanza grande:

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v = N$$

inoltre è definibile una densità spaziale $\rho(\vec{r}, t)$ attraverso la funzione di distribuzione:

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3v = \rho(\vec{r}, t) \quad (1.3)$$

che in condizioni di uniformità del sistema vale esattamente N/V . Parallelamente a questa definizione di densità spaziale ne esiste una analoga nello spazio delle velocità

$$\int f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r = \eta(\vec{v}, t) \quad (1.4)$$

L'obiettivo della teoria cinetica è trovare un'equazione del moto per la funzione di distribuzione $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ per una data forma del potenziale di interazione fra le particelle. La forma della funzione di distribuzione per $t \rightarrow +\infty$ sarà la forma della funzione all'equilibrio termodinamico. Per poter ricavare questa equazione del moto supponiamo che non vi siano interazioni fra le molecole del gas ossia che la sezione d'urto σ sia nulla: $\sigma = 0$. In questo caso di interazioni nulle fra molecole, ogni particella rappresenta un sistema chiuso e la funzione di distribuzione delle molecole obbedisce al teorema di Liouville per cui $\frac{df}{dt} = 0$. La derivata totale consiste qui in una differenziazione lungo una linea nello spazio delle fasi, determinata dalle equazioni del moto. Il teorema di Liouville si applica a funzioni di distribuzione definite nello spazio delle fasi, ad esempio di due variabili canonicamente coniugate come posizione e momento, questo però non impedisce di esprimere f sotto forma di altre variabili.

Supponendo l'esistenza di una forza esterna \vec{F} che agisce sul sistema, una particella che al tempo t abbia coordinate (\vec{r}, \vec{v}) nello spazio delle fasi, dopo un tempo δt si ritroverà con coordinate $(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t)$. Poichè al tempo t il numero di particelle nel volumetto sarà $d^3r d^3v$ indicato da (\vec{r}, \vec{v}) , all'istante $t + \delta t$ sarà $d^3r' d^3v'$ indicato da $(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t)$. In breve, in assenza di collisioni si potrà scrivere:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) d^3r d^3v = f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t) d^3r' d^3v' \quad (1.5)$$

che si riduce a:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t) \quad (1.6)$$

perchè i due volumetti sono equivalenti: $d^3r d^3v = d^3r' d^3v'$ se la forza esterna è dipendente solo dalla posizione ossia è conservativa. La funzione di distribuzione deve evolvere nel tempo mantenendo sempre intatta l'identità 1.6. Se

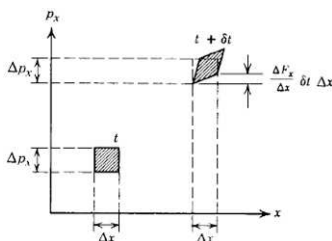


Figura 1.1: Evoluzione temporale del volumetto nello spazio delle fasi

sviluppiamo al primo ordine 1.6, otteniamo il primo membro dell'equazione di Boltzmann:

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \left(\frac{\partial}{\partial r} f(\vec{r}, \vec{v}, t) v \delta t + \frac{\partial f}{\partial v} \frac{\vec{F}}{m} \delta t + \frac{\partial f}{\partial t} \delta t \right) \quad (1.7)$$

Semplificando e raccogliendo ottengo il termine sinistro dell'equazione di Boltzmann:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \vec{v}} = 0 \quad (1.8)$$

Quando sono presenti collisioni, ossia la sezione d'urto $\sigma > 0$ allora lo zero sarà sostituito da un termine detto collisionale ed in particolare la dimensione dei volumetti nello spazio delle fasi non sarà conservata.

$$f(\vec{r} + \vec{v}\delta t, \vec{v} + \frac{\vec{F}}{m}\delta t, t + \delta t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \delta t \right)_{coll} \quad (1.9)$$

Finchè il termine collisionale non è esplicitato, la soluzione dell'equazione non può essere ricavata, tuttavia anche specificando questo termine sono necessarie approssimazioni per una sua soluzione. Questa è la forma esplicita dell'equazione di Boltzmann che tiene conto della collisioni:

EQUAZIONE DI TRASPORTO DI BOLTZMANN

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \quad (1.10)$$

dove $\vec{\nabla}_r$ e $\vec{\nabla}_v$ sono i gradienti fatti rispetto alle coordinate di posizione e velocità. Il termine collisionale può essere interpretato come una differenza fra termine di guadagno e di perdita nel volumetto dello spazio delle fasi:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = \bar{R} - R \quad (1.11)$$

E' possibile dare un'interpretazione fisica di \bar{R} e R , infatti:

- $R \delta t d\vec{r} d\vec{v}$ è il numero di collisioni in δt in cui una molecola allo stato iniziale è in $d^3r d^3v$.
- $\bar{R} \delta t d\vec{r} d\vec{v}$ è il numero di collisioni in δt in cui una molecola è allo stato finale in $d^3r d^3v$.

1.2 Collisioni binarie

Consideriamo collisioni elastiche binarie di particelle senza spin e dotate della stessa massa, ipotesi valida per sistemi classici diluiti. In queste collisioni a due corpi si conservano le seguenti quantità (oltre alla massa):

Quantità di moto $m\vec{v}_1 + m\vec{v}_2 = m\vec{v}'_1 + m\vec{v}'_2$

Energia cinetica $\frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 = \frac{1}{2}mv_1'^2 + \frac{1}{2}mv_2'^2$

Introducendo per collisioni binarie la velocità del centro di massa \vec{V} e la velocità relativa \vec{u} definite come:

$$\vec{V} = \frac{\vec{v}_1 + \vec{v}_2}{2}$$

$$u = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$$

Si trova che la velocità del centro di massa \vec{V} si conserva vettorialmente mentre la velocità relativa \vec{u} si conserva solo in modulo, cioè le collisioni ruotano nello spazio delle velocità il momento lineare.

1.3 Sezione d'urto

Gli aspetti dinamici delle collisioni sono contenuti in un parametro detto sezione d'urto differenziale $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ definito sperimentalmente.

Si consideri un fascio di particelle 2 che incide su di un target di particelle 1 con un flusso I che rappresenta il numero di particelle per unità di tempo per unità di superficie: la sezione d'urto differenziale è definita come

$$I \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \right)$$

ossia il numero di particelle deflesse per unità di tempo in direzione Ω e con angolo compreso fra Ω ed $\Omega + d\Omega$. In figura è mostrato l'esperimento tipico di scattering classico con le quantità in considerazione 1.2. La sezione d'urto totale calcolata come

$$\sigma = \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad (1.12)$$

dipende dalle velocità v_1, v_2, v'_1, v'_2 questa parametrizzazione è però ridondante perchè con processi di scatter binario elastico basta specificare v_1, v_2 e l'angolo Ω , quindi $\sigma = \sigma(v_1, v_2, \Omega)$.

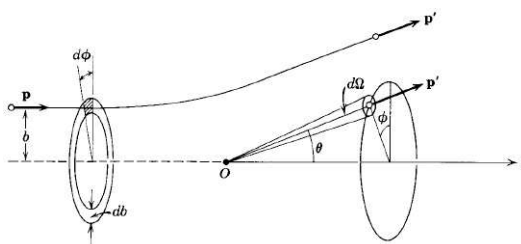


Figura 1.2: Scattering classico

1.3.1 Proprietà di simmetria

La sezione d'urto totale è invariante per:

Time reversal ossia nella nostra notazione

$$\sigma(v_1, v_2, v'_1, v'_2) = \sigma(-v_1, -v_2, -v'_1, -v'_2)$$

La sezione d'urto è la stessa quando si inverte il tempo.

Rotoriflessione

$$\sigma(v_1, v_2, v'_1, v'_2) = \sigma(\mathcal{R}v_1, \mathcal{R}v_2, \mathcal{R}v'_1, \mathcal{R}v'_2)$$

dove \mathcal{R} è una matrice 3×3 che descrive i processi di rotoriflessione.

Inversione La sezione d'urto è la stessa se il processo viene invertito:

$$\sigma(v_1, v_2, v'_1, v'_2) = \sigma(v'_1, v'_2, v_1, v_2)$$

In genere rotture di invarianza esistono quando sono presenti gradi di libertà interni.

Si vuole ora derivare una forma esplicita per i termini \bar{R} e R partendo dall'ipotesi che il gas sia diluito cosicchè avvengano solo le collisioni binarie appena studiate. Consideriamo una particella in (\vec{r}, \vec{v}_1) , nello stesso volume d^3r sono presenti altre particelle però con velocità in genere diverse $\vec{v}_2 \neq \vec{v}_1$. Il flusso di particelle in questo volume sarà:

$$I = \frac{\text{n}^\circ \text{ di particelle}}{dt dA} = \frac{f(r, v_2) d\vec{v}_2 d\vec{r}}{dt dA}$$

dove dA rappresenta il volumetto $dA = d\vec{r} d\vec{v}_2$. Se dL rappresenta la distanza per cui le particelle 2 passano per il volumetto, allora

$$d\vec{r} = dA dL = dA dt |v_2 - v_1|$$

quindi il flusso incidente I può essere scritto come

$$I = \frac{f(v_2) dv_2 dA dt |v_2 - v_1|}{dA dt} = f(\vec{v}_2) d\vec{v}_2 |v_2 - v_1| \quad (1.13)$$

La quantità $I \sigma(\Omega) d\Omega$ rappresenta in termini di particelle il numero di collisioni che avvengono nel volumetto $d\vec{v}_2$ ossia le particelle 1 che in seguito all'urto con 2 abbandonano la celletta. Il risultato è che il numero di particelle che lasciano il volume $d\vec{r} d\vec{v}_1$ nell'unità di tempo è dato dall'integrale su tutte le possibili \vec{v}_2 :

$$d\vec{r} d\vec{v}_1 \iint f(\vec{v}_1) f(\vec{v}_2) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\Omega) d\vec{v}_2 d\Omega \quad (1.14)$$

L'equazione 1.14 rappresenta il termine R di perdita dovuto alle collisioni dell'equazione di Boltzmann ,

$$R = \iint f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \sigma(\vec{v}_1, \vec{v}_2, \Omega) d\vec{v}_2 d\Omega \quad (1.15)$$

analogamente si può fare il termine di guadagno \bar{R} :

$$\bar{R} = \iint f(\vec{r}, \vec{v}'_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}'_2, t) |\vec{v}'_2 - \vec{v}'_1| \sigma(\vec{v}'_1, \vec{v}'_2, \Omega) d\vec{v}'_2 d\Omega \quad (1.16)$$

Notando che $|\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2| = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|$ si può incorporare il secondo membro $\bar{R} - R$ nell'equazione di Boltzmann ,

$$\bar{R} - R = \iint \sigma |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f(v'_1) f(v'_2) - f(v_1) f(v_2)) d\vec{v}_2 d\Omega \quad (1.17)$$

che quindi diventa definitivamente in maniera estesa:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v}_1 \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_{v_1} f = \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| [f(v'_1) f(v'_2) - f(v_1) f(v_2)] d\vec{v}_2 d\Omega \quad (1.18)$$

In questa equazione integrodifferenziale non lineare l'incognita è la funzione di distribuzione f . Nel ricavare questa legge abbiamo fatto l'ipotesi di *caos molecolare* sul termine di destra ossia abbiamo assunto che i momenti delle due particelle nel volume $d\vec{r}$ siano scorrelati cosicchè la probabilità di trovarle insieme nello stesso punto è semplicemente il prodotto delle funzioni di distribuzione:

$$F(\vec{r}, \vec{v}_1, \vec{v}_2, t) \approx f(\vec{r}, \vec{v}_1, t) f(\vec{r}, \vec{v}_2, t)$$

A questo punto l'assunzione di caos molecolare non è giustificata ma è necessaria per poter procedere con il nostro ragionamento in quanto ci permette di rendere l'equazione chiusa a discapito però della violazione delle leggi della meccanica. Grazie a questa approssimazione si potrà comprendere come l'equazione di Boltzmann tenga conto dell'irreversibilità dei fenomeni macroscopici.

1.4 Teorema H di Boltzmann

Definiamo la funzione di distribuzione all'equilibrio come la soluzione dell'equazione di Boltzmann indipendente dal tempo. Assumiamo che non agiscano forze esterne sul sistema, ossia che la funzione di distribuzione non dipenda dalla posizione¹ \vec{r} , ossia $f = f(\vec{v}, t)$. La funzione di distribuzione all'equilibrio denotata con $f_0(v)$ è la soluzione dell'equazione $\frac{\partial f(\vec{v}, t)}{\partial t} = 0$. All'equilibrio tante particelle entrano in una celletta quante ne escono nell'unità di tempo causa collisioni, ossia $\bar{R} = R$. In particolare:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right) = \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| [f(v'_1) f(v'_2) - f(v_1) f(v_2)] d\vec{v}_2 d\Omega = 0 \quad (1.19)$$

l'integrale sulla destra sarà nullo se annullo l'integrando:

$$f_0(v'_1) f_0(v'_2) = f_0(v_1) f_0(v_2) \Leftrightarrow \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{coll}} = 0 \quad (1.20)$$

Il teorema H stabilisce che la funzione f è d'equilibrio se e solo se vale la 1.20. L'implicazione \Leftarrow è banale per motivi sopra descritti, il teorema H ammette che non possono esistere all'equilibrio funzioni che non soddisfano 1.20, dimostrare \Rightarrow non è così banale.

Per mostrare la validità di 1.20 si introduce una funzione detta *funzione di H di Boltzmann*:

$$\mathcal{H}(t) = \int f(v, t) \log [f(v, t)] d\vec{v} \quad (1.21)$$

dipendente dal tempo attraverso la funzione di distribuzione. Se si studia la derivata temporale di 1.21, essa risulta nulla per funzioni di distribuzione all'equilibrio:

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} = \int d\vec{v} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \log f + f \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial t} \right) = 0 \quad (1.22)$$

¹I termini contenenti $\vec{\nabla}_r$ sono nulli in quanto supponiamo nulla la forza esterna dipendente dalla posizione.

infatti $df_0/dt = 0$. In breve le affermazioni di equazione 1.20 e equazione 1.22 si equivalgono.

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} = 0 \Leftrightarrow f_0(v'_1)f_0(v'_2) = f_0(v_1)f_0(v_2)$$

Per dimostrare il teorema di Boltzmann basta mostrare che 1.22 implica 1.20.

Teorema 1.4.1. *Teorema H di Boltzmann*

Se f soddisfa l'equazione di trasporto di Boltzmann allora:

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} \leq 0 \quad (1.23)$$

Dimostrazione 1.4.1. Se alla derivata temporale di f sostituisco la forma esatta derivante dall'equazione di Boltzmann nell'equazione 1.22 ottengo:

$$\frac{d\mathcal{H}(t)}{dt} = \iint d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |v_2 - v_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\log f_1 + 1) \quad (1.24)$$

che è un'espressione esatta. Scambiando gli indici $1 \rightarrow 2$ e $1' \rightarrow 2'$ l'integrale risulta:

$$= \frac{1}{2} \iint d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |v_2 - v_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\log f_1 f_2 + 2) \quad (1.25)$$

Inverto le posizioni iniziali con quelle finali ossia $1 \rightarrow 1'$ e $2 \rightarrow 2'$ grazie all'invarianza di σ rispetto a questo scambio. Il blocco $(f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$ cambia segno quindi:

$$= \frac{1}{4} \iint d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |v_2 - v_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\log f_1 f_2 - \log f'_1 f'_2 + 2 - 2) \quad (1.26)$$

L'integrando non è mai positivo e con questo si prova che sotto condizioni arbitrarie $f(\vec{v}, t) \rightarrow f_0(\vec{v})$. \square

Osservazione 1. Implicazioni del teorema H

Il teorema H fornisce la condizione necessaria e sufficiente per l'equilibrio, implicando l'irreversibilità dei fenomeni statistici, infatti $\frac{dH}{dt} \leq 0$ ed in particolare se $\frac{dH}{dt} = 0 \Leftrightarrow f_1 f_2 = f'_1 f'_2$ siamo all'equilibrio termodinamico. In breve, fuori dall'equilibrio è impossibile ripristinare la funzione di distribuzione di partenza.

1.4.1 Considerazioni sul teorema \mathcal{H}

Come vedremo successivamente il teorema H determina lo stato d'equilibrio. Il suo risultato è indipendente dalle ipotesi alla base dell'equazione di trasporto di Boltzmann infatti la forma della distribuzione all'equilibrio è ricavabile anche con altri approcci.

E' importante notare che l'espressione per f_0 è indipendente dalla sezione d'urto $\sigma(\Omega)$, inoltre l'equazione di trasporto di Boltzmann permette di capire come f evolve verso l'equilibrio f_0 .

1.5 Leggi di conservazione

Sfruttando le leggi di conservazione delle quantità coinvolte nei processi di urto binario elastico trattati precedentemente è possibile derivare una funzione di distribuzione statistica per le velocità. Partendo dalla condizione di equilibrio 1.20 e prendendone il logaritmo, è possibile definire delle quantità che si conservano:

$$\log f_1 + \log f_2 = \log f'_1 + \log f'_2$$

Definisco $\chi(\vec{v}) \equiv \log f_0(\vec{v})$, allora:

$$\chi(v_1) + \chi(v_2) = \chi(v'_1) + \chi(v'_2) \quad (1.27)$$

La relazione 1.27 esprime una legge di conservazione, in particolare la $\chi \propto v$ esprime una quantità fisica che si conserva, poichè nelle collisioni binarie le uniche quantità che si conservano sono massa, quantità di moto ed energia cinetica allora tutte queste quantità possono essere scelte per χ :

Massa $m_1 + m_2 = m_1 + m_2$, durante una collisione si conserva: $\chi = a$.

Quantità di moto $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 = \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2$ scelgo $\chi = \vec{b} \cdot \vec{v}$.

Energia cinetica $v_1^2 + v_2^2 = v_1'^2 + v_2'^2$ $\chi = cv^2$.

Scelta una combinazione

$$\chi = a + \vec{b} \cdot \vec{v} + cv^2$$

si dimostra che una conseguenza dell'equazione di Boltzmann all'equilibrio è che $f_0(v) = e^\chi = e^{a + \vec{b} \cdot \vec{v} + cv^2}$ è una soluzione. Questa tuttavia non risulta la forma più astuta, conviene infatti scrivere:

$$f_0(v) = Ce^{-A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} \quad (1.28)$$

Questa scelta mantiene lo stesso numero di parametri (tre come sopra) e rappresenta la prima forma della funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Queste costanti possono essere determinate da condizioni di normalizzazione, in particolare denotando con n la densità spaziale di particelle che all'equilibrio vale N/V si può trovare che:

$$N = \iint f_0 d\vec{r} d\vec{v} = VC \int e^{-A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} d\vec{v} = VC \int e^{-Au^2} d\vec{u} = VC \left(\frac{\pi}{A}\right)^{3/2} \quad (1.29)$$

e quindi la densità risulta $n = N/V = C\pi^{3/2}A^{-3/2}$. Il parametro C vale

$$C = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{3/2} n$$

Il valor medio della velocità si ottiene in generale eliminando la dipendenza dalla posizione, integrando quindi solo sulle velocità:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{\int \vec{v} e^{-A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} d\vec{v}}{\int e^{-A(\vec{v} - \vec{v}_0)^2} d\vec{v}} \quad (1.30)$$

che con un cambio di variabile come sopra $\vec{u} = \vec{v} - \vec{v}_0$ risulta:

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{C \int (\vec{u} + \vec{v}_0) e^{-A(\vec{u})^2} d\vec{u}}{C \int e^{-A(\vec{u})^2} d\vec{u}} = \vec{v}_0$$

sfruttando il fatto che il termine in \vec{u} è nullo per parità mentre \vec{v}_0 è un numero ed esce dall'integrale. \vec{v}_0 rappresenta la velocità media del gas come velocità del centro di massa, in genere è posto uguale zero per comodità di notazione.

A partire dalla distribuzione all'equilibrio è calcolabile anche il valor medio dell'energia cinetica:

$$\langle E \rangle \equiv \frac{m}{2} \langle (\vec{v} - \vec{v}_0)^2 \rangle = \frac{m}{2} \frac{\int u^2 e^{-Au^2} d\vec{u}}{\int e^{-Au^2} d\vec{u}} = \frac{m}{2} \frac{\frac{3}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A^3}}}{\sqrt{\frac{\pi}{A}}} = \frac{3m}{4A} \quad (1.31)$$

Il coefficiente A rappresenta la larghezza della gaussiana ed ha le dimensioni di $[\text{velocità}]^{-2}$. Esso dipende dalla temperatura ed è legato all'energia cinetica media. Sostituendo A nel valore del parametro C si ottiene:

$$C = n \left(\frac{3m}{4\pi \langle E \rangle} \right)^{3/2}$$

che dal prossimo paragrafo varrà, dato il valor medio dell'energia cinetica,

$$C = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

1.6 Equazioni di stato all'equilibrio

Per potere correlare l'energia media a quantità direttamente osservabili è necessario cercare un'espressione per l'equazione di stato del gas descritto dalla funzione di distribuzione all'equilibrio. Questo si può fare calcolando la pressione che agisce sulle pareti del contenitore in cui il gas è racchiuso. Essa è definita come la forza media per unità di area esercitata dalle molecole su di una parete perfettamente riflettente del contenitore (figura 1.3).

Una particella con velocità v_x diretta lungo l'asse \hat{x} , trasmette alla parete una quantità di moto pari a $2mv_x$. In un tempo dt il numero di particelle riflesse dalla parete sarà allora dato da $f(\vec{v})d\vec{r}d\vec{v}$ dove il volumetto $d\vec{r} = dAv_x dt$. La quantità di moto trasmessa è quindi $2f(\vec{v})mv_x^2 dAd\vec{v}dt$, dividendo per $dAdt$

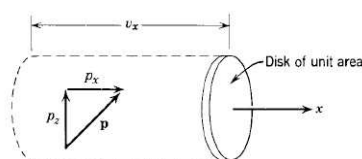


Figura 1.3: *Illustrazione per il calcolo della pressione sulle pareti del contenitore*

ottengo la pressione da integrare su tutte le velocità:

$$P = \int_{v_x > 0} 2f(\vec{v})mv_x^2 d\vec{v} = \int f(\vec{v})mv_x^2 d\vec{v} = \frac{2}{3} \int f(\vec{v})\frac{mv^2}{2} d\vec{v} = \frac{2E}{3}n \quad (1.32)$$

Per l'equazione dei gas perfetti $PV = nk_B T$ ottengo che esiste una relazione diretta fra energia cinetica media e temperatura data da:

$$E = \frac{3}{2}k_B T$$

In termini di temperatura T , di velocità media \vec{v}_0 e di densità spaziale n , la funzione di distribuzione all'equilibrio in assenza di forze esterne risulta:

$$f_0(\vec{v}) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[\frac{-m(\vec{v} - \vec{v}_0)^2}{2k_B T} \right] \quad (1.33)$$

La 1.33 è la distribuzione di velocità di Maxwell Boltzmann (Figura 1.4) ossia la probabilità di trovare una molecola con velocità \vec{v} sotto condizioni di equilibrio ².

Per un gas in un contenitore fermo rispetto al riferimento, ossia con $\vec{v}_0 \equiv 0$ si può definire la velocità più probabile che risulta:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

La velocità quadratica media invece è definita come la radice quadrata del valor medio di v^2 , e vale:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

²Assumiamo, in accordo con gli esperimenti, che la temperatura T è indipendente dalla velocità media \vec{v}_0

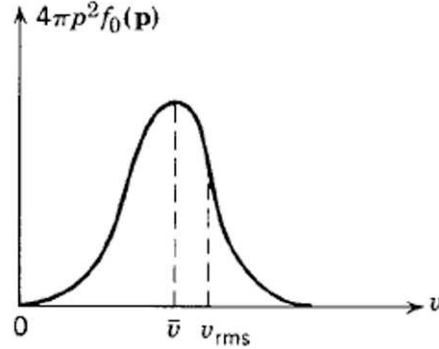


Figura 1.4: *Distribuzione di Maxwell Boltzmann.*

Notare che la coda per $v \rightarrow +\infty$ non si annulla a causa del fatto che si è usata la dinamica Newtoniana nella derivazione di queste leggi. Questo è valido per temperature tali che $mc^2 \gg k_B T$

1.6.1 Equilibrio in presenza di forze esterne

Fino ad ora avevo assunto che le forze esterne non agissero sul sistema. Se assumo che esse siano esprimibili in forma di gradiente di un potenziale scalare, ossia:

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -\vec{\nabla}\phi(\vec{r})$$

allora la funzione d'equilibrio assume la forma:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = f_0(\vec{v})e^{-\phi(\vec{r})/k_B T} \quad (1.34)$$

Analizzando il termine di destra dell'equazione di trasporto di Boltzmann 1.10, si nota subito che non contiene dipendenza temporale e quindi $\partial f/\partial t = 0$, inoltre il termine di collisione è anch'esso nullo poichè il potenziale è insensibile alla dipendenza da \vec{v} . Nel termine di sinistra invece appaiono i termini che coinvolgono la velocità, ossia $\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f$ e $\vec{F}_e/m \vec{\nabla}_v f_0$. Questi ultimi non sono nulli singolarmente ma si verifica facilmente che sono di segno opposto, infatti:

$$\begin{aligned} \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f_0 &= -\frac{\vec{v} \cdot \vec{\nabla}\phi}{k_B T} f_0(\vec{r}, \vec{v}) \\ \vec{F}_e/m \vec{\nabla}_v f_0 &= \frac{\vec{\nabla}\phi}{m} m \frac{\vec{v}}{k_B T} f_0(\vec{r}, \vec{v}) \end{aligned} \quad (1.35)$$

e quindi la funzione 1.34 rappresenta effettivamente una funzione d'equilibrio, in sostanza si verifica che è l'Hamiltoniano che determina la funzione d'equilibrio, infatti la 1.34 può essere scritta come:

$$f(\vec{r}, \vec{v}) = f_0(\vec{v})e^{-\phi(\vec{r})/k_B T} = C' e^{-\frac{H}{k_B T}} \quad (1.36)$$

dove $H = \frac{1}{2}mv^2 + \phi(\vec{r})$ è l'Hamiltoniano del sistema. In breve,

L'energia totale determina il peso statistico della celletta con un rapporto pesato fra energia ed energia termica $\propto e^{-H/k_B T}$

1.7 Legame con la termodinamica

L'analogia con la seconda legge della termodinamica è contenuta nel teorema H di Boltzmann. Esso stabilisce che durante l'evoluzione della f verso la forma di equilibrio, la funzione \mathcal{H} ha derivata negativa o al più nulla. Questa funzione \mathcal{H} può essere identificata con un'entropia per unità di volume fratto la costante di Boltzmann ³:

$$\mathcal{H} = -\frac{S}{Vk_B}$$

In quest'ottica il teorema \mathcal{H} afferma che per un volume prefissato l'entropia non diminuisce mai, questa affermazione è equivalente quindi al secondo principio della termodinamica. Per giustificare la scelta di \mathcal{H} calcoliamo all'equilibrio:

$$\mathcal{H}_0 = \int dv f \log f = n \left[\log \left[n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} \right] \quad (1.37)$$

che utilizzando l'equazione di stato diventa, poichè la differenza di entropia fra due stati a densità costante è $\Delta S = \frac{3}{2} N k_B \log T_f/T_i$:

$$-k_B V \mathcal{H}_0 = \frac{3}{2} N k_B \log(PV^{5/3}) + \text{costante} \quad (1.38)$$

si ottiene quindi che il membro di destra di 3.6 è proprio l'entropia di un gas ideale in termodinamica.

1.8 Interpretazione del teorema H

Discutiamo ora il significato del teorema \mathcal{H} . L'evoluzione temporale di \mathcal{H} è determinata dall'evoluzione temporale di $f(\vec{v}, t)$ che in genere non soddisfa l'equazione di trasporto di Boltzmann, infatti essa è soluzione solo negli istanti in cui l'assunzione di caos molecolare è valida (sezione 1.3.1). Il teorema \mathcal{H} afferma che *se ad un dato istante t , lo stato del gas soddisfa l'assunzione di caos molecolare, allora all'istante $t + \epsilon$:*

- $\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0$
- $\frac{d\mathcal{H}}{dt} = 0$ se e solo se $f(\vec{v}, t)$ è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. In particolare il risultato del teorema \mathcal{H} è indipendente dalle ipotesi alla base dell'equazione di Boltzmann, infatti la forma della distribuzione è ricavabile anche con altri approcci.

Si dimostra che quando un gas è in condizione di caos molecolare allora \mathcal{H} ha un picco locale.

Dimostrazione 1.8.1. Si consideri un gas diluito in assenza di forze esterne preparato con condizioni iniziali invarianti per inversione temporale. In queste condizioni la funzione di distribuzione dipende solo dal modulo ma non dalla direzione di \vec{v} . Assumiamo che il gas all'istante $t = 0$ sia in condizioni di caos molecolare. In accordo al teorema H, $\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0$ al tempo $t = 0^+$.

³ $k_B = 1,3806513(25) \times 10^{-23} J/K$

Si consideri ora lo stesso gas di prima ma con tutte le velocità invertite in direzione. Per questo "nuovo" gas varranno le stesse condizioni di prima in particolare $\frac{dH}{dt} \leq 0$ all'istante $t = 0^+$. In altre parole, il futuro del nuovo gas è il passato del gas originale, quindi:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad \text{per } t = 0^+ \quad (1.39)$$

$$\frac{dH}{dt} \geq 0 \quad \text{per } t = 0^- \quad (1.40)$$

ossia H mostra un picco in $t = 0$ come illustrato in figura 1.5a. \square

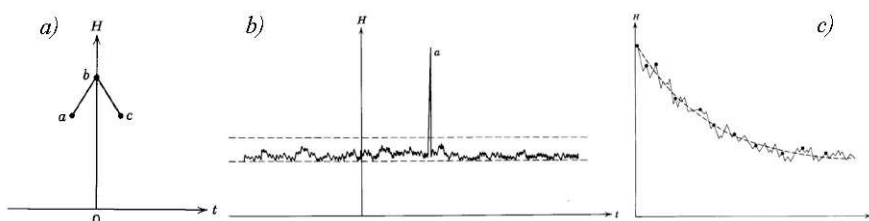


Figura 1.5: *Illustrazioni delle implicazioni del teorema H.*

Quando H non è un picco locale, come nei punti a e c in figura lo stato del gas non è di caos molecolare. Le collisioni molecolari sono responsabili della variazione temporale di H , esse creano la condizione di caos molecolare quando assente oppure la distruggono quando essa è verificata. E' necessario notare che \mathcal{H} non è una funzione continua del tempo ma può essere interrotta bruscamente a causa delle collisioni. La maggior parte dei valori di \mathcal{H} fluttua in un piccolo range sopra il valor minimo, questo range corrisponde allo stato del gas con distribuzione M-B ed è detto *range del rumore*. Le caratteristiche di \mathcal{H} possono essere dedotte da argomenti di plausibilità in accordo con l'esperienza, brevemente le caratteristiche sono:

1. Per gli scopi pratici \mathcal{H} non fluttua mai spontaneamente oltre il range del rumore, ossia un sistema all'equilibrio non evolve mai spontaneamente verso il non-equilibrio.
2. Se per caso \mathcal{H} fluttuasse oltre il range di rumore, dopo poche collisioni si riporterebbe subito allo stato relativo all'equilibrio. I punti 1. e 2. costituiscono il secondo principio della termodinamica.
3. H spende la maggior parte del tempo fluttuando nel range di rumore in cui la sua derivata cambia spesso segno. Questo comportamento non confuta il teorema \mathcal{H} che richiede solamente che quando il sistema è in una condizione di caos molecolare allora nell'istante successivo la sua derivata sia minore di 0. Queste piccole fluttuazioni non producono variazioni osservabili nelle quantità termodinamiche. Figura 1.20 c. mostra l'andamento di \mathcal{H} nel tempo: Boltzmann trascura i picchi sostituendo \mathcal{H} con una funzione più smooth, trascurando così la seppur minima probabilità di recupero dello stato precedente.

Capitolo 2

Fenomeni di trasporto

Per trattare le implicazioni fisiche dell'equazione di trasporto di Boltzmann è conveniente introdurre il concetto di *libero cammino medio*.

Un gas è fuori dall'equilibrio quando la sua funzione di distribuzione è diversa dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Il più comune caso di situazione di non-equilibrio è quella in cui la temperatura, la densità e la velocità media non sono costanti all'interno del gas. Queste disuniformità vengono ridistribuite dalle collisioni molecolari attraverso il trasporto di energia, massa e momento da una parte del gas all'altra. La distanza media per cui avvengono queste collisioni è detta *libero cammino medio*. Esso rappresenta una media dello spazio percorso da una particella fra due collisioni successive. Il numero di collisioni che avvengono per unità di tempo e di volume in un punto \vec{r} in un gas è fornito dall'integrale:

$$\int R d\vec{v} = \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega \sigma(\Omega) |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(\vec{v}_1, t) f(\vec{v}_2, t) := Z \quad (2.1)$$

Ogni collisione interrompe 2 cammini molecolari, indichiamo con δN il numero di cammini terminati nel volume $d\vec{r}$ per unità di tempo:

$$\delta N = 2Z d\vec{r}$$

Poichè nel volume $d\vec{r}$ sono presenti $n(\vec{r})d\vec{r}$ molecole, allora il numero di cammini interrotti da una molecola nell'unità di tempo risulta:

$$\frac{2Z d\vec{r}}{n(\vec{r})d\vec{r}} = \frac{2Z}{n}$$

Questo numero rappresenta la frequenza di collisione e si misura in [Hz]. Esso può dipendere dalla posizione e variare nel tempo. Supponendo che fra due collisioni successive le particelle si muovano di moto rettilineo uniforme, allora il *tempo caratteristico di collisione* è:

$$\tau = \frac{n}{2Z} \quad (2.2)$$

che conduce ad un *libero cammino medio* λ

$$\lambda = \bar{v}\tau = \bar{v} \frac{n}{2Z} \quad (2.3)$$

dove \bar{v} sta a rappresentare la velocità media. Tutte queste quantità sono definibili all'equilibrio dove $\bar{R} = R$ e per ipotesi la sezione d'urto $\sigma(\Omega) \propto \Omega$. Supponiamo quindi che le molecole siano sfere indeformabili di raggio a , la loro sezione d'urto sarà $\sigma = \pi a^2$. In questo caso

$$Z = \pi a^2 n^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^3 \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \exp \left[-\frac{m(v_1^2 + v_2^2)}{2k_B T} \right] |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| \quad (2.4)$$

L'integrale 2.4 si risolve introducendo la velocità relativa e del centro di massa. Il risultato finale fornisce:

$$\tau = \frac{n}{2Z} = 4n^2 \sigma_{\text{tot}} \frac{\bar{v}}{\sqrt{2\pi}} \quad (2.5)$$

Il numero di collisioni per unità di tempo aumenta all'aumentare di n^2, \bar{v}, σ . Si può notare invece che il libero cammino medio non dipende dalla temperatura.¹

$$\lambda = \frac{1}{4n\sigma_{\text{tot}}} \sqrt{\frac{\pi}{2}}$$

2.1 Leggi di conservazione

Per investigare i fenomeni fuori dall'equilibrio, dobbiamo risolvere l'equazione di trasporto di Boltzmann con condizioni iniziali date per ottenere la funzione di distribuzione come funzione del tempo t . Alcune proprietà della soluzione possono essere ottenute da leggi di conservazione nelle collisioni molecolari. Denotiamo con $\chi(\vec{r}, \vec{v})$ una quantità associata ad una molecola di velocità \vec{v} posta in \vec{r} . Se χ rappresenta una legge di conservazione, ossia se $\chi_1 \equiv \chi(\vec{r}_1, \vec{v}_1)$:

$$\chi_1 + \chi_2 = \chi'_1 + \chi'_2$$

allora vale il seguente teorema:

Teorema 2.1.1.

$$\int \chi(\vec{r}, \vec{v}_1, t) \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{coll}} d\vec{v} = 0 \quad (2.6)$$

dove $\frac{\partial f}{\partial t}_{\text{coll}}$ è il membro di destra dell'equazione di Boltzmann 1.10 e non è necessario che f sia una sua soluzione.

Dimostrazione 2.1.1. Per definizione di $\frac{\partial f}{\partial t}_{\text{coll}}$ abbiamo, scambiando al primo passo $1 \rightarrow 2, 1' \rightarrow 2'$ e al secondo passo $1 \rightarrow 1'$ e $2 \rightarrow 2'$

$$\begin{aligned} \int d\vec{v} \frac{\partial f}{\partial t}_{\text{coll}} \chi &= \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) \chi_1 \\ &= \frac{1}{2} \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\chi_1 + \chi_2) \\ &= \frac{1}{4} \int d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 d\Omega |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) (\chi_1 + \chi_2 - \chi'_1 \chi'_2) \end{aligned}$$

Ma poichè χ è una quantità che si conserva allora l'integrale vale zero. CVD.

¹Questo risultato interessante è vero solamente per gas classici.

I teoremi di conservazione importanti per l'equazione di trasporto di Boltzmann si ottengono moltiplicando 1.10 da entrambi i membri per χ e poi integrando su tutte le velocità \vec{v} . Il termine di collisione a destra scompare in virtù del teorema 2.6 appena visto. Con questa procedura perdo informazioni utili sulle velocità.

$$\int_{\vec{v}} \chi \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f \right) = 0 \quad (2.7)$$

Le quantità che si conservano da scegliere per χ sono la massa, la quantità di moto e l'energia cinetica, in particolare alla fine di questa trattazione otterrò che:

$\chi = m$ Conservazione della massa, da cui otterrò l'equazione di continuità.

$\chi = mv_i$ Conservazione della corrente

$\chi = m/2(\vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t))^2$ Conservazione dell'energia (con $\vec{u}(\vec{r}, t)$ campo di velocità, da cui otterrò un'equazione per la temperatura.

L'equazione 2.7 può essere riscritta in una forma più comoda che esprime le leggi di conservazione esplicitando i termini singoli e notando in effetti che:

$$\langle A \rangle = \frac{\int d\vec{v} f A}{\int d\vec{v} f} = \frac{1}{n} \int d\vec{v} A f$$

quindi vale il seguente teorema di conservazione

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle n\chi \rangle + \vec{\nabla}_r \cdot \langle n\vec{v}\chi \rangle - n \langle \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r \chi \rangle - \frac{n}{m} \langle \vec{F} \cdot \nabla_v \chi \rangle - \frac{n}{m} \langle \vec{\nabla}_v \vec{F} \rangle = 0 \quad (2.8)$$

Le leggi di conservazione si possono ricavare facilmente ponendo per χ le varie quantità descritte sopra. Ponendo $\chi = m$ si ottiene immediatamente:

$$\frac{\partial}{\partial t} (mn) + \vec{\nabla}_r \cdot \langle mn\vec{v} \rangle \quad (2.9)$$

che introducendo la densità di massa $\rho(\vec{r}, t) = mn(\vec{r}, t)$ fornisce la ben nota

EQUAZIONE DI CONTINUITA'

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0 \quad (2.10)$$

Notare che 2.10 non consente di conoscere la dipendenza spaziale e temporale di ρ e \vec{u} che devono essere ricavati a partire dall'equazione di Boltzmann.

Adesso poniamo $\chi = mv_i$ nell'equazione 2.8 ed otteniamo

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \rho v_i \rangle + \frac{\partial}{\partial r_j} \langle \rho v_i v_j \rangle - \frac{1}{m} \rho F_i = 0 \quad (2.11)$$

ma poichè

$$\begin{aligned} \langle v_i v_j \rangle &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + \langle v_i \rangle u_j + u_i \langle v_j \rangle - u_i u_j \\ &= \langle (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle + u_i u_j \end{aligned} \quad (2.12)$$

sostituendo in 2.11, otteniamo:

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial u_j} \right) = \frac{\rho F_i}{m} - \frac{\partial}{\partial r_j} \underbrace{\langle \rho (v_i - u_i)(v_j - u_j) \rangle}_{P_{ij}} \quad (2.13)$$

dove P_{ij} è il tensore pressione (simmetrico) e definisce le forze interne che agiscono localmente nel fluido. Otteniamo così un'equazione per la corrente:

EQUAZIONE DI CONSERVAZIONE DEL MOMENTO

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial u_j} \right) = \frac{\rho F_i}{m} - \frac{\partial}{\partial r_j} P_{ij} \quad (2.14)$$

Ponendo $\chi = m/2(\vec{v} - \vec{u})^2$ si ottiene

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle \rho (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial r_j} \langle \rho v_i (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle - \frac{1}{2} \rho \left\langle v_i \frac{\partial}{\partial r_i} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right\rangle \quad (2.15)$$

Si definisce la *temperatura* come:

$$k_B T \equiv \theta \equiv \frac{1}{3} m \langle (\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle \quad (2.16)$$

Essa coincide con la definizione che abbiamo dato per la temperatura all'equilibrio. Il vettore *flusso di calore* \vec{q} è definito come:

$$\vec{q} \equiv \frac{1}{2} m \rho \langle (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 \rangle \quad (2.17)$$

Esso esprime il trasporto dell'energia termica localmente. Abbiamo che

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \rho \langle v_i |\vec{v} - \vec{u}|^2 \rangle &= \frac{1}{2} m \rho \langle (v_i - u_i) |\vec{v} - \vec{u}|^2 \rangle + \frac{1}{2} \rho u_i \langle v_i |\vec{v} - \vec{u}|^2 \rangle \\ &= q_i + \frac{3}{2} \rho \theta u_i \end{aligned} \quad (2.18)$$

Ma poichè il tensore pressione è simmetrico, $P_{ij} = P_{ji}$:

$$m P_{ij} \frac{\partial u_j}{\partial r_i} = P_{ij} \frac{m}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial r_i} + \frac{\partial u_i}{\partial r_j} \right) \equiv P_{ij} \Lambda_{ij}$$

dove Λ_{ij} è

$$m \left(\frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right)$$

La forma finale si ottiene con altri passaggi e fornisce:

EQUAZIONE DELLA TEMPERATURA

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \theta + \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r_i} q_i = -\frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij} \quad (2.19)$$

In definitiva, le tre equazioni di conservazione risultano:

EQUAZIONI DI CONSERVAZIONE

Conservazione della massa

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{u}) = 0$$

Conservazione del momento

$$\rho \left(\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial u_j} \right) = \frac{\rho F_i}{m} - \frac{\partial}{\partial r_j} P_{ij}$$

Conservazione dell'energia

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_i \frac{\partial}{\partial r_i} \right) \theta + \frac{2}{3} \frac{\partial}{\partial r_i} q_i = -\frac{2}{3} \Lambda_{ij} P_{ij}$$

dove tutte le quantità ausiliarie sono state definite precedentemente.

Nonostante questi teoremi di conservazione siano esatti non esiste modo di risolverli senza far uso dell'equazione di trasporto di Boltzmann per la valutazione delle quantità ausiliarie: tensore pressione P_{ij} , Λ_{ij} , flusso di calore \vec{q} , velocità media \vec{u} , temperatura θ .

2.2 Approssimazione di ordine zero

L'approssimazione di ordine zero esprime il punto di partenza dell'approssimazione per tempi e spazi piccoli dove si suppone valgano le condizioni di equilibrio con densità $n(\vec{r}, t)$, temperatura $\theta(\vec{r}, t)$ e velocità media $\vec{u}(\vec{r}, t)$ lentamente variabili nel tempo. Queste quantità sono tutte implicate nella funzione di distribuzione che si suppone quella d'equilibrio:

$$f_0(\vec{r}, \vec{v}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{(2\pi m\theta)^{3/2}} \exp \left[-\frac{m}{2\theta} (\vec{v} - \vec{u})^2 \right] \quad (2.20)$$

In questo modo, approssimando la soluzione esatta dell'equazione di Boltzmann con una soluzione d'equilibrio sono passati da 13 incognite a solo 5. In assenza di forze esterne e all'equilibrio il termine collisionale è nullo, però inserendo la soluzione d'equilibrio in 2.20 ovviamente questa non sarà nulla, in generale:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v \right) f_0(\vec{r}, \vec{v}, t) \neq 0 \quad (2.21)$$

ma per il momento assumiamo che questa sia una buona approssimazione e poniamo 2.21 uguale a zero. Questo sta a significare che n, θ, \vec{u} sono tali per cui i teoremi di conservazione sono *approssimativamente* soddisfatti, essi diventano quindi delle equazioni ristrette alla descrizione del comportamento di n, θ, \vec{u} . Questo fatto si può notare calcolando il vettore flusso di calore \vec{q} e il

tensore pressione all'ordine più basso, risultati che denoteremo con $\vec{q}_{(0)}$ e $P_{ij}^{(0)}$ rispettivamente. Si ottiene:

$$\vec{q} = \frac{1}{2} m \rho \frac{\int (\vec{v} - \vec{u})(\vec{v} - \vec{u})^2 f d\vec{v}}{\int f d\vec{v}} \quad (2.22)$$

$$= \frac{1}{2} m \rho \frac{\int \vec{U} U^2 \exp\left[-\frac{m}{2\theta} U^2\right] d\vec{U}}{\int f d\vec{v}} = 0 \quad (2.23)$$

Con il cambio di variabile $\vec{U} = \vec{v} - \vec{u}$, $d\vec{U} = d\vec{v}$ si nota che l'integrale vale zero perchè l'integrando è dispari. Il flusso di calore all'equilibrio è nullo, non avvengono scambi termici.

Il tensore pressione invece in approssimazione di ordine zero si diagonalizza:

$$\begin{aligned} P_{ij}^{(0)} &= \rho \frac{\int d\vec{v} (v_i - v_j)(v_j - u_i) f}{\int f d\vec{v}} = \rho n \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \frac{\int U_i U_j \exp\left[-\frac{mU^2}{2\theta}\right] d\vec{U}}{\int f d\vec{v}} \\ &= \delta_{ij} \rho n \left(\frac{m}{2\pi\theta}\right)^{3/2} \frac{\int U_i^2 \exp\left[-\frac{mU^2}{2\theta}\right] d\vec{U}}{\int f d\vec{v}} \end{aligned} \quad (2.24)$$

poichè non esiste una dipendenza particolare negli integrali dalle direzioni, allora posso dividere per 1/3 ed ottenere una quantità legata in modo diretto alla temperatura, in particolare,

$$\frac{m}{3} \frac{\int (\vec{v} - \vec{u})^2 \exp\left[-\frac{mU^2}{2\theta}\right] d\vec{v}}{\int f d\vec{v}} \quad (2.25)$$

risulta proprio il valor medio di θ . Quindi in approssimazione di ordine zero si può definire il tensore pressione nella maniera che segue:

$$P_{ij} = \delta_{ij} n \theta = \delta_{ij} P \quad (2.26)$$

ossia la nota legge $P = n\theta = k_B T/V$. All'equilibrio la pressione idrostatica locale è la pressione globale.

Continuando con l'approssimazione di ordine zero si nota che l'equazione di continuità resta invariata con le nuove quantità ma quella per la pressione si semplifica diventando l'equazione di Eulero:

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{u} + \vec{\nabla} P = \rho \frac{\vec{F}}{m} \quad (2.27)$$

Stesso succede all'equazione della conservazione dell'energia:

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \theta + \frac{2}{3} \theta \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.28)$$

Queste sono le equazioni idrodinamiche per i fluidi non viscosi. Le loro soluzioni rappresentano flussi che persistono indefinitamente nel tempo, quindi nell'approssimazione di equilibrio locale la distribuzione non evolve mai verso la distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Queste tre equazioni risultano invarianti per *time reversal*, questo è in disaccordo con l'irreversibilità dei processi fisici. Esse non risultano adeguate alla descrizione di problemi dissipativi e con modificazioni di entropia. Questo problema verrà risolto nella prossima sezione con l'*approssimazione del primo ordine*.

2.2.1 Legame con la termodinamica

La quantità

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) X$$

presente in 2.27 e 2.28 è nota come *derivata materiale di X* poichè esprime il tasso di variazione temporale di X per un osservatore in moto con velocità media \vec{u} . Tale osservatore si muove lungo le cosiddette *linee di flusso*. Si nota che in approssimazione di ordine zero, un gas diluito è soggetto solo a trasformazioni adiabatiche per un osservatore in moto lungo una linea di flusso, infatti si può scrivere, moltiplicando per $-3/2\rho$ e dividendo per θ :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \rho &= -\rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \\ -\frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \theta &= \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \end{aligned} \quad (2.29)$$

Sommando queste due equazioni si ottiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \rho = \frac{3}{2} \frac{\rho}{\theta} \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) \theta$$

oppure,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \vec{\nabla} \right) (\rho \theta^{-3/2}) = 0 \quad (2.30)$$

Questo significa che la quantità $(\rho \theta^{-3/2})$ non varia nel tempo lungo la linea di flusso. Questa è la condizione per una trasformazione adiabatica in un gas ideale, ossia $(\rho \theta^{-3/2}) = \text{costante}$, dove $5/3$ è il rapporto fra calori specifici a pressione e volume costante, $c_P/c_V = 5/3$.

Questo importante fatto esprime inoltre la conservazione dell'entropia:

$$S = -\log \left[n(2\pi m k_B \theta)^{-3/2} \right]$$

infatti $S \propto \theta^{-3/2}$. Localmente avvengono trasformazioni adiabatiche che conservano l'entropia e sono reversibili. Questo riflette il fatto che non c'è scambio di calore e quindi il flusso di calore \vec{q} è nullo.

2.3 Propagazione del suono

Ora deriveremo l'equazione lineare per un'onda sonora. Restringiamoci al caso in cui \vec{u} e tutte le derivate spaziale e temporali di \vec{u}, ρ, θ sono quantità piccole al primo ordine, ossia producono variazioni piccole rispetto alle quantità all'equilibrio. Questo tipo di soluzione è detto *regime lineare*.

$$\rho(\vec{r}, t) \approx \rho_0$$

$$\theta(\vec{r}, t) \approx \theta_0$$

Se non agiscono forze esterne sul sistema $\vec{F} = 0$, nell'equazione di continuità 2.10 e nell'equazione di Eulero 2.27 i termini contenenti gradienti e derivate temporali di \vec{u}, θ, ρ scompaiono assieme a quelli contenenti le forze:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho \vec{\nabla} \cdot \vec{u} = 0 \quad (2.31)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla} P = 0 \quad (2.32)$$

$$\frac{3}{2} \rho \frac{\partial \theta}{\partial t} - \theta \rho \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad (2.33)$$

Prendendo la divergenza della seconda equazione e la derivata temporale della prima e sottraendo i risultati si ottiene un'equazione simile nella forma alla celebre equazione delle onde:

$$\nabla^2 P - \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0 \quad (2.34)$$

Ora, poichè P è funzione di ρ e θ e queste quantità sono legate fra esse attraverso le trasformazioni adiabatiche, possiamo contare P come funzione di ρ attraverso la relazione $P = \frac{\rho \theta}{m}$ allora:

$$\nabla^2 P = \nabla \cdot \left[\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \vec{\nabla} \rho \right] \approx \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_S \nabla^2 \rho \quad (2.35)$$

dove $(\partial P / \partial \rho)_S$ è la derivata ad entropia costante, legata alla *compressibilità adiabatica* K_S da:

$$K_S = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_S = \frac{3}{5} \frac{m}{\rho \theta} \quad (2.36)$$

In questo modo 2.34 può essere scritta nella forma canonica dell'equazione delle onde per ρ :

$$\nabla^2 \rho - \rho K_S \frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = 0 \quad (2.37)$$

con soluzione del tipo onda piana $\rho = \rho_0 + e^{(i\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega t)}$. Per la legge di dispersione $\omega^2 = c^2 q^2$, la velocità di propagazione dell'onda di densità è:

$$c = \frac{1}{\sqrt{\rho K_S}} = \sqrt{\frac{5}{3}} \frac{\theta}{m} = \sqrt{\frac{5}{6}} \bar{v}$$

E' interessante notare che in questa trattazione entri la compressibilità adiabatica perchè in questa approssimazione non c'è conduzione di calore all'interno del gas²

²Se anzichè trattare il caso dell'entropia costante avessi cercato la compressibilità a temperatura costante, avrei ottenuto un fattore 1 anzichè 5/3.

2.4 Approssimazione del primo ordine

Possiamo ora dare una stima dell'errore introdotto dall'approssimazione di ordine zero. Supponiamo di conoscere esattamente $f(\vec{r}, \vec{v}, t)$ e sia:

$$g(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r}, \vec{v}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{v}, t)$$

una funzione che esprime quanto il sistema sia lontano dall'equilibrio locale. Le proprietà fondamentali che esprime questa funzione sono:

$$\int g d\vec{v} = 0 \quad \int g\vec{v} d\vec{v} = 0 \quad \int g(\vec{v} - \vec{u})^2 d\vec{v} = 0 \quad (2.38)$$

Ora riscriviamo l'equazione di Boltzmann per la $g = f - f_0$,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll}$$

Siamo interessati alla grandezza di g comparata a f_0 . Per primo stimiamo l'ordine di grandezza del termine collisionale. Per definizione:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} &= \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2) d\vec{v}_2 d\Omega \\ &= \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| \left(g'_1 f'_{(0)2} + f'_{(0)1} g'_2 - g_1 f_{(0)2} - f_{(0)1} g_2 \right) d\vec{v}_2 d\Omega \end{aligned} \quad (2.39)$$

che rappresenta un'equazione integrale per g dove con ovvia notazione $f_{(0)2}$ rappresenta $f_0(v_2)$ etc. Dei quattro termini segnati ne manteniamo solo uno supponendo che gli altri siano trascurabili, quindi:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx -g(\vec{v}) \int \sigma(\Omega) |\vec{v}_2 - \vec{v}_1| f_0(\vec{v}_2) d\vec{v}_2 d\Omega \quad (2.40)$$

poichè $f_0(\vec{v}_2)$ è una funzione nota allora l'integrale si può esprimere come un $\tilde{\tau}(\vec{r}, \vec{n}, \vec{u}, \theta)$ che ha le dimensioni del tempo e l'ordine di grandezza tipico del tempo di collisione:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx \frac{-g(\vec{v})}{\tilde{\tau}}$$

Se poniamo

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx -\frac{f - f_0}{\tilde{\tau}} \quad (2.41)$$

otteniamo un risultato qualitativamente corretto.

Esiste una relazione fra il τ tempo medio fra due collisioni e questo nuovo $\tilde{\tau}$ definito dalla 2.41, in particolare:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{2Z}{n} = \frac{2}{n} \int \frac{f(\vec{v}_1)}{\tau(\vec{v}_1)} \quad (2.42)$$

dove Z è definito da 2.1. Poichè i due tempi caratteristici sono dello stesso ordine di grandezza, allora si può sostituire in 2.41 ed ottenere:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = -\frac{g(\vec{v})}{\tau}$$

ossia l'equazione di trasporto di Boltzmann in *approssimazione di singolo tempo di rilassamento*.

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} \approx -\frac{g(\vec{r}, \vec{v}, t)}{\tau} \quad (2.43)$$

Ora sorge spontanea la domanda: "Quanto l'approssimazione al primo ordine è un'approssimazione perturbativa?" Riscriviamo l'equazione di Boltzmann in maniera da evidenziare g , omettendo le forze esterne,

$$g(\vec{r}, \vec{v}, t) = -\tau \left(\frac{\partial f_0}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} f_0 + \frac{\vec{F}}{m} \cdot \vec{\nabla}_v f_0 \right)$$

Da questa equazione si evidenzia il fatto che se fosse $\tau = 0$ ossia le collisioni fossero istantanee ed in gran numero, allora la funzione g che misura quanto il sistema si discosta dall'equilibrio locale, tenderebbe a zero, ossia il sistema ripristinerebbe rapidamente l'equilibrio.

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} g(\vec{r}, \vec{v}, t) = 0 \quad \Rightarrow \quad f = f_0$$

In breve, le deviazioni di f da f_0 sono tanto minori quanto più $\tau \rightarrow 0$. Se supponiamo che il sistema oscilli su una scala dei tempi dell'ordine di T e delle grandezze nell'ordine di L , allora si può dedurre che

$$\frac{g}{f_0} \approx -\tau \left(\frac{1}{T} + \frac{v}{L} \right) \quad (2.44)$$

L'ipotesi per applicare l'approssimazione ad ordine più basso, ossia $g/f_0 \approx 0$ conduce alle condizioni per l'equilibrio locale dette *condizioni di regime collisionale*.

$$\tau \ll T \quad \Rightarrow \quad \lambda = \tau \bar{v} \ll L$$

In un tempo T devono avvenire moltissime collisioni che riportano lo stato all'equilibrio termodinamico. Se queste condizioni non sono soddisfatte, il sistema giunge ad un regime senza collisioni.

Questo succede ad esempio con le onde sonore a frequenze troppo elevate da diminuire eccessivamente T , le condizioni non sono soddisfatte ed il suono non si propaga dando luogo ad un regime senza collisioni.

Risulta tuttavia da comprendere quanto le equazioni idrodinamiche vengano modificate dall'approssimazione al primo ordine, per il seguente scopo si può inserire la f perturbata al primo ordine $f = f_0 + g$ e calcolare le nuove quantità già definite all'ordine zero (tensore pressione, vettore flusso di calore). Si noterà che il tensore pressione non sarà più diagonale ed il vettore flusso di calore dipenderà in maniera cruciale da τ . In questo modo si terrà conto di effetti dissipativi.

Vogliamo ora esprimere l'approssimazione di singolo tempo di rilassamento con derivate rispetto alla densità:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} &= \frac{\partial f_0}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{u}} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} \\ \vec{\nabla}_r f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial \rho} \frac{\partial \rho}{\partial \vec{r}} \end{aligned} \quad (2.45)$$

Le $\frac{\partial \rho}{\partial t}$, $\frac{\partial \theta}{\partial t}$, $\frac{\partial \vec{u}}{\partial t}$ sono fissate dalle leggi di conservazione, mentre le derivate parziali di f_0 rispetto a ρ, θ, \vec{u} si possono calcolare esplicitamente, ad esempio poichè f_0 è lineare in ρ , allora

$$\begin{aligned}\frac{\partial f_0}{\partial \rho} &= \frac{f_0}{\rho} \\ \frac{\partial f_0}{\partial \theta} &= \frac{1}{\theta} \left[\frac{m}{2\theta(\vec{v} - \vec{u})^2 - \frac{5}{2}} \right] f_0 \\ \frac{\partial f_0}{\partial u_i} &= \frac{m}{\theta} (v_i - u_i) f_0\end{aligned}\quad (2.46)$$

Introdotta $\vec{U}(\vec{r}, t) = \vec{v} - \vec{u}(\vec{r}, t)$ possiamo riesprimere g attraverso queste variabili:

$$g = -\tau \left[\frac{1}{\theta} \frac{\partial \theta}{\partial x_i} U_i \left(\frac{m}{2\theta} U^2 - \frac{5}{2} \right) + \frac{1}{\theta} \Lambda_{ij} \left(U_i U_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} U^2 \right) \right] f_0 \quad (2.47)$$

Guardando 2.46 si nota che g dipende dalle velocità in maniera più complessa rispetto a f contenendo termini lineari, quadratici e cubici delle velocità. Dalle proprietà 2.38 abbiamo ricavato:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{v}\rho) &= 0 \\ \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) u_i + \frac{\partial}{\partial x_j} P_{ij} &= \rho \frac{F_i}{m} \\ \rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \theta + \frac{2}{3} \frac{\partial q_i}{\partial x_i} &= -\frac{2}{3} P_{ij} \Lambda_{ij}\end{aligned}\quad (2.48)$$

Queste tre equazioni devono essere soddisfatte da f se vale l'equazione di Boltzmann. E' necessario ora calcolare il vettore flusso di calore ed il tensore pressione ponendo $f = f_0 + g$ per ottenere le equazioni dell'idrodinamica al primo ordine. Si trova che $q_i \neq 0$ e $P_{ij} \neq P\delta_{ij}$, in particolare:

$$q_i = \frac{1}{2} m \rho \langle \vec{u} u^2 \rangle = \frac{1}{2} m \rho \frac{\int f \vec{u} u^2 d\vec{u}}{\int f d\vec{u}} = \frac{1}{2} m \rho \frac{\int g \vec{u} u^2 d\vec{u}}{\int f d\vec{u}}$$

perchè f_0 non dà contributo, quindi:

$$\vec{q} = -K \vec{\nabla} \theta$$

dove $K = \frac{5}{2} \tau n \theta$ è detto *coefficiente di conducibilità termica*. E' chiaro che $|\vec{q}|$ è una quantità piccola del primo ordine, essendo dell'ordine di λ/L . Questa espressione permette di rendere le equazioni chiuse e trovare così tutti i parametri.

Per il tensore pressione P_{ij} solo il secondo termine di 2.47 contribuisce:

$$P_{ij} = \rho \langle u_i u_j \rangle = \rho \frac{\int u_i u_j f d\vec{u}}{\int f d\vec{u}} = P \delta_{ij} + P'_{ij}$$

Il contributo al tensore pressione dovuto a f_0 è rappresentato dal termine diagonale $P\delta_{ij}$, quello di g produce un termine non diagonale, simmetrico, di traccia nulla P'_{ij} che dipende linearmente dal tensore Λ_{ij} :

$$P'_{ij} = -\frac{2\mu}{m} \left(\Lambda_{ij} - \frac{m}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ij} \right) \quad (2.49)$$

in particolare $m \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ non è nient'altro che la traccia di Λ_{ij} e μ una costante:

$$\sum_{i=1}^3 \Lambda_{ii} = m \sum_{i=1}^3 \frac{\partial u_i}{\partial r_i} = m \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$$

Resta da calcolare il coefficiente di viscosità μ . A questo scopo è sufficiente calcolare una componente di P'_{ij} ad esempio P'_{12} :

$$P'_{12} = -\frac{\tau m^4}{\theta} \Lambda_{kl} \int U U_1 U_2 (U_k U_l - \frac{1}{3} \delta_{kl} U^2) f_0 d\vec{U}$$

quindi

$$\mu = \frac{\tau m^5}{\theta} \int U U_1^2 U_2^2 f_0 d\vec{U} = \tau n \theta$$

Ora inseriamo i risultati espliciti per \vec{q} , P_{ij} e μ nelle tre equazioni idrodinamiche al primo ordine ed otteniamo il set d'equazioni chiuse di continuità, Navier-Stokes e della conduzione del calore.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla}(\vec{v}\rho) = 0 \quad \text{Equazione di continuità} \quad (2.50)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \vec{u} = \frac{\vec{F}}{m} - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \left(P - \frac{\mu}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \right) + \frac{\vec{u}}{\rho} \nabla^2 \vec{u} \quad \text{Navier-Stokes} \quad (2.51)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + u_j \frac{\partial}{\partial x_j} \right) \theta = -\frac{2}{3} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \theta + \theta \frac{2}{3} \frac{K}{\rho} \nabla^2 \theta \quad \text{Equazione del calore} \quad (2.52)$$

2.4.1 Propagazione ed attenuazione delle onde sonore

Scegliamo $K = 0$ per semplicità e manteniamo solo i termini di viscosità, questo è sufficiente per predire il fenomeno di attenuazione. La prima e la terza equazione sono uguali a quelle in approssimazione idrodinamica. Assumiamo

$$\rho = \rho_0 + \delta \rho e^{-i\omega t + iqz}$$

con ω reale e q complesso che tiene conto della viscosità, in particolare $\text{Re}(q)$ è legata alla lunghezza d'onda mentre $\text{Im}(q)$ ci dà informazioni sulla distanza per cui l'onda si attenua, avremo:

$$u = u_z e^{-i\omega t + iqz} P = P_0 + \delta P e^{-i\omega t + iqz} \quad (2.53)$$

Per l'equazione di continuità si ha che:

$$-i\omega \delta \rho + iqu_z \rho_0 = 0$$

per l'equazione di Navier-Stokes, trascurando i termini di ordine maggiore del primo:

$$-i\omega u_z + 1/\rho_0 q \delta P + \frac{4}{3} q^2 \frac{\mu}{\rho_0} u_z = 0$$

in questo caso $\nabla \nabla u = \nabla^2 u_j$, troviamo dalla terza equazione (del calore):

$$\frac{\delta P_0}{P_0} = \frac{5}{3} \frac{\delta \rho_0}{\rho_0}$$

quindi

$$-i\omega u_z + \frac{1}{\rho_0} \frac{5}{3} \delta \rho \frac{\theta}{m} + \frac{4}{3} q^2 \frac{\mu}{\rho_0} u_z = 0$$

Poichè $u_z = \frac{\omega}{q} \frac{\delta \rho}{\rho_0}$, sostituisco in Navier Stokes e multiplico per i ed ottengo:

$$\delta \rho \left[\frac{\omega^2}{\rho_0} - q^2 \frac{5}{3} \frac{\theta}{m} + \frac{4}{3} i m q^2 \frac{\mu}{\rho_0} \right] = 0$$

Se scrivo separando parte reale e parte immaginaria $q = q_k + \frac{i}{D}$ dove D è la distanza alla quale il segnale decade e trascuro i termini in $1/D^2$ allora:

$$\frac{\omega^2}{\rho_0} - q_k^2 \frac{5}{3} \frac{\theta}{m} - 2i \frac{q_k}{D} \frac{5}{3} \frac{\theta}{m} + \frac{4}{3} i m q_k^2 \frac{\mu}{\rho_0} = 0$$

da cui si trova

$$c_s^2 = \frac{5\theta}{3m} \quad q_k D = \frac{5}{2} \frac{1}{\omega \tau}$$

In regime idrodinamico $\omega \tau \ll 1$ quindi $q_k D \gg 1$ ossia $D \gg \lambda$. Calcolo

$$D = \frac{5}{2} \frac{1}{q_k^2 \frac{\omega}{q_r} \tau} = \frac{5}{2} \frac{1}{q_r^2 c \tau} \approx \frac{1}{q_r^2 \lambda} = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{\lambda_{\text{suono}}^2}{\lambda}$$

ma poichè il libero cammino medio $\lambda \approx 10^{-4}$ cm e $\lambda_{\text{suono}} \approx 10$ cm risulta che la distanza per cui il segnale decade è dell'ordine di $D \approx 300$ cm.

2.5 Espansione libera di un gas intrappolato armonicamente

Supponiamo di avere un gas classico confinato spazialmente da un potenziale armonico isotropo del tipo:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

Ad un certo istante si spegne la trappola armonica ed il gas si espande seguendo l'evoluzione descritta dall'equazione di trasporto di Boltzmann, in particolare all'equilibrio si avrà

$$f_0 = C \exp \left[-\frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 r^2 \right) \right]$$

All'istante $t > 0$ pongo $V \equiv 0$. La soluzione del termine di sinistra dell'equazione di Boltzmann

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = f(\vec{r} - \vec{v}t, v)$$

esprime il fatto che la funzione di distribuzione evolve tramite i termini cinetici del moto libero senza forze esterne, ossia

$$f_0 = C \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v^2 + \omega^2 (\vec{r} - \vec{v}t)^2) \right]$$

Sviluppando questa forma si può ottenere

$$f_0 = C \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} [v^2(1 + \omega^2 t^2) - 2\omega^2 t (\vec{r} \cdot \vec{v}) + \omega^2 r^2] \right]$$

Introducendo il termine

$$\vec{u} = \left(\frac{\omega^2 t}{1 + \omega^2 t^2} \right) \vec{r}$$

posso riscrivere l'equazione in forma di somma di quadrati all'esponente, cosicchè la funzione di distribuzione risulti quella all'equilibrio locale:

$$f(\vec{r}, \vec{v}, t) = C \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (1 + \omega^2 t^2) (\vec{v} - \vec{u})^2 \right] \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} \frac{\omega^2 r^2}{1 + \omega^2 t^2} \right]$$

Scritta in questo modo, f è soluzione del termine di sinistra dell'equazione di Boltzmann all'equilibrio locale con una temperatura efficace $\theta(t)$ dipendente dal tempo

$$\theta(t) = \frac{k_B T}{1 + \omega^2 t^2}$$

In questo problema l'entropia non varia, infatti definita l'entropia S come

$$S = -\frac{\mathcal{H}(t)}{V k_B}$$

si calcola che la funzione $\mathcal{H}(t)$ resta costante:

$$\mathcal{H}(t) = \int f \log(f) d\vec{r} d\vec{v} = \int f_0(r - vt, v) \log(f_0(r - vt, v)) d\vec{r} d\vec{v} \quad (2.54)$$

$$= \int f_0(r', v) \log(f_0(r', v)) d\vec{r} d\vec{v} \equiv \mathcal{H}(t = 0) \quad (2.55)$$

L'espansione libera di un gas intrappolato armonicamente non produce variazioni di entropia, è *isoentropica*.

Questo cessa di essere vero quando la trappola armonica non è più isotropa, ossia

$$V(x, y, z) = \frac{1}{2} m (\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2)$$

La funzione di distribuzione all'equilibrio sarà quindi diversa,

$$f_0((x, y, z), v, t) = C \exp \left[-\frac{m}{2k_B T} (v^2 + [\omega_x^2 x^2 + \omega_y^2 y^2 + \omega_z^2 z^2]) \right]$$

quindi l'espressione $(\vec{r} - \vec{v}t)^2$ cambierà in

$$\omega_x^2 (x - v_x t)^2 + \omega_y^2 (y - v_y t)^2 + \omega_z^2 (z - v_z t)^2 + (\text{termini non lineari in } v)$$

non è più isotropa nelle velocità. La nuova f non è scrivibile in termini di funzione d'equilibrio locale e quindi non annullerà il termine collisionale dell'equazione di Boltzmann, in breve un potenziale anisotropo dà luogo a fenomeni dissipativi.

Capitolo 3

Meccanica statistica classica

3.1 Introduzione

L'obiettivo della meccanica statistica classica è derivare tutte le proprietà di equilibrio di un sistema macroscopico a partire dalle leggi microscopiche di dinamica molecolare, tuttavia la meccanica statistica non descrive come un sistema si evolve verso l'equilibrio nè determina se questo potrà mai essere raggiunto, essa afferma solamente com'è fatto lo stato d'equilibrio per un sistema. Ci ricordiamo dai capitoli precedenti che nei gas ad esempio l'evoluzione verso l'equilibrio è difficilmente descrivibile ma la situazione d'equilibrio è ben spiegata dalla legge di distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Il metodo della distribuzione più probabile usato nel ricavare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann potrà essere utilizzato anche per sistemi non gassosi, questa generalizzazione è proprio la meccanica statistica classica.

Per conoscere lo stato del sistema esistono due approcci concettualmente diversi:

Stato microscopico Ad ogni particella del sistema si assegna una coppia di coordinate coniugate, posizione e momento

$$\{q_i, p_i\}$$

che descrive istante per istante la traiettoria della i -esima particella.

Stato macroscopico Al sistema globale vengono date delle caratteristiche macroscopiche come l'energia totale, il numero di particelle, il volume.

Ovviamente un numero infinito di stati risponde alle stesse condizioni macroscopiche perchè le variabili coniugate posizione e momento variano con continuità, tuttavia questo numero non è infinito perchè in realtà nel limite quantistico le due variabili devono soddisfare

$$\Delta p_x \Delta x \approx h$$

dove h è una costante delle dimensioni dell'azione e rappresenta la dimensione minima della celletta nello spazio delle fasi.

Uno dei postulati su cui si basa la meccanica statistica è il seguente:

Teorema 3.1.1 (Principio di equiprobabilità). *Per un sistema in equilibrio termico ogni stato ha lo stesso peso.*

Per un sistema con energia E tale che

$$E < H(q, p) < E + \Delta$$

dove Δ rappresenta una variazione infinitesima rispetto all'energia E del sistema, il principio di equiprobabilità si traduce in termini di funzione densità $\rho(q_i, p_i)$ tale che

$$\rho(q_i, p_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } E < H(q, p) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

Questa scelta per la funzione densità fornisce il cosiddetto *insieme microcanonico*, un sistema isolato energeticamente.

Supponiamo che $f(q, p)$ sia una quantità misurabile del sistema come l'energia o l'impulso. La *media d'insieme* si può ritrovare integrando con la funzione densità ρ sull'insieme microcanonico come:

$$\langle f(q, p) \rangle = \frac{\int f(q, p) \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p}{\int \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p}$$

Il valore più probabile, definito come il valore di f posseduto dalla maggior parte degli stati del sistema ed il valor medio sono simili se le fluttuazioni sono piccoli, ossia:

$$\frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1$$

Se questa condizione non è soddisfatta, non esiste una maniera unica di determinare come può essere misurata la variabile f , in questi casi si deve dubitare dell'utilità della meccanica statistica. Tuttavia nei casi di interesse fisico le fluttuazioni sono dell'ordine di $1/N$ e quindi nel limite termodinamico, di fatto, valor medio e valore più probabile sono uguali.

In realtà in natura il sistema non obbedisce alle leggi della meccanica statistica classica bensì alla meccanica statistica quantistica, di cui la teoria classica risulta come un caso particolare.

3.2 L'insieme microcanonico

Nell'insieme microcanonico ogni sistema ha N particelle, volume V ed energia compresa fra E ed $E + \Delta$. La quantità fondamentale che definisce la relazione fra insieme microcanonico e termodinamica è l'entropia, è obiettivo di questi paragrafi definirla ed assegnare tutte le proprietà tipiche. Denotiamo con $\Gamma(E)$ il volume nello spazio delle fasi occupato dall'insieme microcanonico:

$$\Gamma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{E < H < E + \Delta} \rho(q, p) d^{3N}q d^{3N}p \quad (3.1)$$

$\Gamma(E)$ è una quantità adimensionale che rappresenta il numero di stati microscopici che sono contenuti nell'insieme microcanonico. Chiamiamo $\Sigma(E)$ il volume nello spazio delle fasi racchiuso dalla superficie di energia E :

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E + \Delta} d^{3N}q d^{3N}p \quad (3.2)$$

quindi

$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

Se Δ è scelto piccolo tale che $\Delta \ll E$, allora espandendo 3.2:

$$\Delta \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} = \Delta \omega(E)$$

si ha che:

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (3.3)$$

$\omega(E)$ rappresenta la densità energetica degli stati.

Le quantità $\Gamma(E), \Sigma(E), \omega(E)$ sono legate fra loro, in particolare, prendendone i logaritmi si mostra che:

$$\log \Gamma \approx \log \Sigma \approx \log \omega$$

valendo l'uguale nel limite termodinamico, infatti se per ipotesi $\Sigma \propto E^N$ allora $\omega \propto NE^{N-1}$, $\Gamma \propto \Delta NE^{N-1}$ si ha che

$$\log \Sigma \propto N \log E; \quad \log \omega \propto \log N + (N-1) \log E; \quad \log \Gamma \propto \log(\Delta N) + (N-1) \log E$$

Nel limite termodinamico, a meno di termini logaritmici, il termine dominante è $N \log E$. Definiamo l'entropia come:

$$S(E) = K \log \Gamma(E)$$

Questa definizione possiede le stesse proprietà dell'entropia definita in termodinamica, in particolare:

- a) S è una quantità estensiva. Se un sistema è composto da due sottosistemi ed è abbastanza grande, l'entropia totale è data dalla somma delle singole entropie dei sottosistemi:

$$S(E) = S_1 + S_2$$

- b) S soddisfa le leggi dell'entropia richieste dal secondo principio della termodinamica.

Per dimostrare il primo punto consideriamo un sistema suddiviso in due sottosistemi, con N_1, N_2 particelle e di volume V_1, V_2 rispettivamente come in figura 3.1.

L'energia di interazione fra i due sottosistemi è trascurabile se rapportata all'energia totale del sistema quando il potenziale intermolecolare è a corto raggio ed il rapporto superficie volume è piccolo. L'Hamiltoniana totale è scrivibile come somma delle due Hamiltoniane:

$$H(q, p) = H_1(q, p) + H_2(q, p)$$

Siano E_1 ed E_2 le energie dei sottosistemi 1 e 2, le cui entropie sono:

$$\begin{aligned} S(E_1) &= K \log(\Gamma(E_1)) \\ S(E_2) &= K \log(\Gamma(E_2)) \end{aligned} \quad (3.4)$$

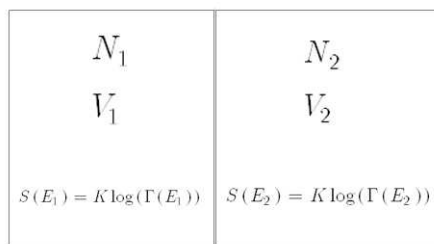


Figura 3.1: Suddivisione del sistema macroscopico in due sottosistemi

dove $\Gamma(E_1)$ e $\Gamma(E_2)$ sono i volumi nello spazio Γ occupati dai sistemi 1 e 2 rispettivamente. Ora consideriamo il sistema microcanonico del sistema composto formato dai due scompartimenti e sia la sua energia totale compresa fra E ed $E + \Delta$ con $\Delta \ll E$. Questo ensemble contiene tutte le copie dei sottosistemi tali per cui le energie dei due sistemi devono soddisfare¹ la condizione

$$E < (E_1 + E_2) < E + \Delta \quad \Gamma(E) = \Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2) \quad (3.5)$$

Per ottenere il volume totale specificato da 3.5 prendiamo la somma di $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ sui valori di E_1 ed E_2 consistenti con 3.5 ossia:

$$\Gamma(E) = \sum_{E_i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

Il logaritmo di questa quantità moltiplicato per K è dato da:

$$S(E, V) = K \log \sum_{E_i=0}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i)$$

che tuttavia è diverso dalla somma di $S(E_1) + S(E_2)$. Ora si dimostrerà in realtà che nel limite termodinamico, quando $N_1 \rightarrow +\infty$, $N_2 \rightarrow +\infty$ un solo termine domina la somma.

Definiamo \bar{E}_1, \bar{E}_2 le energie delle sottoparti tali che sia massimo il valore di $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$ dove $\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E$. Risulta ovvio che

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$

ovvero

$$K \log(\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)) \leq S(E, V) \leq K \log(\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)) + K \log(E/\Delta) \quad (3.6)$$

Ci aspettiamo che nel limite termodinamico di N_1 ed N_2 molto grandi,

$$\begin{aligned} \log \Gamma_1 &\propto N_1 \\ \log \Gamma_2 &\propto N_2 \end{aligned}$$

¹Questa affermazione non contiene approssimazioni.

Il termine $\log(E/\Delta)$ con queste condizioni può essere trascurato in 3.6 perchè Δ è indipendente da N , quindi:

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N) \quad (3.7)$$

La 3.7 dimostra l'estensività dell'entropia a meno di termini logaritmici. In questo modo si è provato qualcosa di più dell'estensività dell'entropia perchè 3.7 implica che le energie dei sottosistemi mantengano valori definiti \bar{E}_1, \bar{E}_2 .

Essi sono le energie che massimizzano la funzione $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ con la restrizione $E = E_1 + E_2$. La ricerca di un massimo vincolato per E_1, E_2 porta all'uso dei moltiplicatori di Lagrange, in particolare si devono annullare le derivate parziali rispetto ad E_1, E_2

$$\frac{\partial F}{\partial E_1} = \frac{\partial F}{\partial E_2} = 0$$

della funzione F , definita come:

$$F = K \log \Gamma_1(E_1) + K \log \Gamma_2(E_2) - \beta(E_1 + E_2) \quad (3.8)$$

$$(3.9)$$

Poichè $\partial S_1/\partial E_1 - \beta = 0$, ho le condizioni

$$\left[\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

Definiamo temperatura T di un sistema ,

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T} \quad (3.10)$$

In questo modo E_1, E_2 degli due scompartimenti sono tali che

$$T_1 = T_2$$

Questa è definita come la temperatura assoluta del sistema. La dimostrazione dell'estensività dell'entropia ci ha portato ad affermare che

La temperatura di un sistema isolato è un parametro che governa l'equilibrio fra una parte e l'altra del sistema.

Sebbene le condizioni imposte a) b) c) permettano un range di valori di E_1, E_2 quello che si verifica da 3.6 è che quando il numero di particelle diventa molto grande, quasi tutti i membri dell'insieme possiedono energie E_1, E_2 . Questo fatto è fondamentale per il funzionamento della meccanica statistica come teoria della materia.

Con dei calcoli simili a 3.6 si verifica che sono valide anche le seguenti definizioni di entropia a meno di termini logaritmici:

$$S = k_B \log \Gamma(E) \quad (3.11)$$

$$S = k_B \log \omega(E)$$

$$S = k_B \log \Sigma(E)$$

Se queste definizioni non fossero equivalenti, la validità della meccanica statistica sarebbe in dubbio.

3.3 Derivazione della termodinamica

Discutiamo l'analogo delle trasformazioni quasistatiche. Una trasformazione quasistatica corrisponde ad una variazione lenta di E e V indotta dall'accoppiamento del sistema con azioni esterne. Queste variazioni sono così lente che ad ogni istante il sistema è microcanonico. In questo caso la variazione lenta di entropia è fornita da:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad (3.12)$$

Ora definiamo la pressione del sistema come:

$$P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

Questa definizione ci permette di scrivere

$$dS = \frac{1}{T} (dE + PdV)$$

che rappresenta il *primo principio della termodinamica*:

$$dE = TdS - PdV$$

La terza legge della termodinamica non può essere ricavata con la meccanica statistica classica in quanto essa prevede di cambiare la definizione di $\Gamma(E)$ perchè lo stato deve essere fornito con gli autostati $|\Psi\rangle$ dell'Hamiltoniana e non con la coppia di variabili canonicamente coniugate (q_i, p_i) . A parte questo, le leggi termodinamiche sono indipendenti dal procedimento utilizzato nel ricavarle.

3.3.1 Teorema di equipartizione

Questo teorema che può essere verificato rigorosamente nell'insieme microcanonico ci permette di esprimere una importante relazione fra energia cinetica ed energia termica.

Teorema 3.3.1 (di equipartizione).

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T$$

Sia x_i la i -esima variabile dinamica \vec{r}_i o \vec{p}_i . Calcoliamo la media sull'insieme microcanonico di $\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle$ dove $H(q, p)$ è l'Hamiltoniana. Con l'abbreviazione $dq dp = d^{3N} q d^{3N} p$ possiamo scrivere

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{1}{\Gamma(E) h^{3N}} \int x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} dq dp = \frac{\Delta}{\Gamma(E) h^{3N}} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} dq dp \quad (3.13)$$

Notando che $\partial E / \partial x_j = 0$ possiamo calcolare l'ultimo integrale nella seguente maniera:

$$\begin{aligned} \int_{H < E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} dq dp &= \int_{H < E} x_i \frac{\partial(H - E)}{\partial x_j} \\ &= \int_{H < E} \frac{\partial}{\partial x_j} [x_i(H - E)] dq dp - \delta_{ij} \int_{H < E} (H - E) dq dp \end{aligned}$$

Il primo integrale sulla destra svanisce perchè si riduce ad un integrale di superficie sui limiti della regione definita da $H < E$ e su questo contorno $H - E = 0$. Notando che $\Gamma(E) = \omega(E)\Delta$ otteniamo:

$$\begin{aligned} \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} (E - H) dq dp \\ &= \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \int_{H < E} dq dp = \frac{\delta_{ij}}{\omega(E)} \Sigma(E) \\ &= \delta_{ij} \frac{\Sigma(E)}{\partial/\partial E(\Sigma(E))} = \delta_{ij} \left[\frac{\partial}{\partial E} \log \Sigma(E) \right]^{-1} = \delta_{ij} \frac{k_B}{\partial S / \partial E} \end{aligned}$$

ossia,

$$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T \quad (3.14)$$

La formula 3.14 rappresenta la *forma generalizzata del teorema di equipartizione*. Nel caso speciale in cui $i = j$ e la variabile generale $x_i = p_i^{(x)}$ ossia la componente lungo x dell'impulso², si ottiene:

$$\left\langle p_i^{(x)} \frac{\partial H}{\partial p_i^{(x)}} \right\rangle = \frac{1}{m} \langle (p_i^{(x)})^2 \rangle = k_B T$$

Analogamente per $x_i = q_i^{(x)}$

$$\left\langle q_i^{(x)} \frac{\partial H}{\partial q_i^{(x)}} \right\rangle = k_B T$$

Sommando su tutte le componenti x, y, z dell'impulso si trova che

$$\sum_{(x_i, y_i, z_i)_{i=1, \dots, N}} \frac{1}{m} \langle (p_i^{(x)})^2 \rangle = 3Nk_B T$$

Questo sta a significare che collegando le definizioni di energia cinetica E_{cin} e valor medio quadratico dell'impulso $\langle p^2 \rangle$,

$$\frac{1}{m} \langle p_i^2 \rangle = 3Nk_B T = 2E_{\text{cin}}$$

ossia il noto teorema di *equipartizione dell'energia*:

$$E_{\text{cin}} = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.15)$$

²In accordo con le equazioni classiche del moto $\partial H / \partial q_i = -\dot{p}_i$; $\partial H / \partial p_i = \dot{q}_i$

Molti sistemi fisici sono descrivibili in termini di un'Hamiltoniana che attraverso opportune trasformazioni canoniche può essere scritta nel modo:

$$H = \sum_i A_i P_i^2 + \sum_i B_i Q_i^2 \quad (3.16)$$

dove P_i e Q_i sono coordinate canonicamente coniugate e A_i, B_i sono costanti. In particolare si nota che se $B_i \equiv 0$ si ha il gas ideale dove il potenziale dipendente dalle posizioni è nullo mentre se $B_i \propto i$ si ottiene il caso del solido classico. Se introduciamo

$$f = n^\circ \text{ di termini in } H \text{ con } A_i \neq 0, B_i \neq 0$$

ossia il numero di gradi di libertà dell'Hamiltoniana si nota che nel caso del gas ideale $f = 3N$ mentre nel solido classico in approssimazione armonica $f = 6N$.

Per ognuno di questi gradi di libertà deve valere il teorema di equipartizione. In base a questo risultato,

$$\langle H \rangle = \frac{1}{2} f k_B T$$

L'energia del gas ideale sarà $E = \frac{3}{2} N k_B T$ mentre per il solido classico $E = 3N k_B T$, risultati validi per temperature elevate.

Ora se supponiamo che i termini B_i siano estremamente piccoli ma tuttavia presenti, questi contribuiscono ognuno con $1/2 k_B T$. Poichè nei gas ideali esiste una piccola interazione fra molecole, si dovrebbe ritenere che i gradi di libertà debbano tenere conto anche dell'esistenza dei coefficienti B_i . Questo problema, insormontabile in meccanica statistica classica, si risolve con la meccanica quantistica, che attribuisce a diversi gradi di libertà, pesi statistici diversi. Questo risultato è in linea con il terzo principio della termodinamica che afferma che per $T \rightarrow 0$ il $c_V = 0$.

3.4 Gas classico ideale nel microcanonico

Consideriamo un gas classico ideale, ossia un insieme di particelle descritto dalla Hamiltoniana:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

A partire da questa Hamiltoniana vogliamo mostrare le procedure di calcolo nell'insieme microcanonico. Cerchiamo dapprima la quantità definita nei paragrafi precedenti

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{H < E} d^{3N} q d^{3N} p$$

L'integrazione sulle coordinate può essere subito risolto fornendo V^N in quanto nell'Hamiltoniana non esistono termini nelle coordinate q_i . Otteniamo:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{\frac{p_1^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m} < E} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N = \frac{V^N}{h^{3N}} \int_{p_1^2 + \dots + p_N^2 < 2mE} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N \quad (3.17)$$

Ques'ultimo diventa un integrale di un'ipersfera in $3N$ dimensioni di raggio $R = \sqrt{2mE}$. In breve,

$$\Omega_N(R) = \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 < R^2} dx_1, \dots, dx_n = C_n R^n$$

dove C_n è una costante che risulta valere

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\left(\frac{N}{2} - 1\right)!} \quad (3.18)$$

$$\log C_n \approx \frac{n}{2} \log \pi - \frac{n}{2} \log \frac{n}{2} + \frac{n}{2}$$

con $n = 3N$. Otteniamo:

$$\Sigma(E) = \frac{V^N}{h^{3N}} C_{3N} (2mE)^{3N/2} \quad (3.19)$$

L'entropia di un gas ideale è:

$$S(E, V) = k_B \left[N \log(C_{3N}) + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right] \quad (3.20)$$

$$= k_B N \log \left[V \left(\frac{4\pi m E}{h^2 V} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} N k_B$$

Se risolviamo per E in termini di S e V e chiamiamo la funzione risultante $U(S, V)$ *energia interna* otteniamo:

$$U(S, V) = \left(\frac{3h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} e^{\left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk_B}\right) - 1} \quad (3.21)$$

La temperatura microcanonica è definita come

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = N k_B \frac{\partial}{\partial E} (\log(E^{3/2})) = \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B} \quad (3.22)$$

Con la 3.22 otteniamo la legge di stato dei gas perfetti

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

Stesso risultato a partire dalla definizione di pressione P :

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} = T N k_B \Rightarrow PV = N k_B T$$

Questi calcoli dimostrano come i calcoli nell'insieme microcanonico siano difficili da effettuare. Andando avanti introdurremo l'insieme canonico, strettamente legato al microcanonico, dove è più agevole calcolare le osservabili fisiche.

3.5 Il paradosso di Gibbs

Consideriamo due gas ideale di N_1 e N_2 particelle ognuno, tenuti in due volumi separati alla stessa temperatura e stessa densità. Vogliamo calcolare la variazione di entropia dei gas se vengono mescolati andando ad occupare un volume $V = V_1 + V_2$. La temperatura rimarrà invariata. Poichè

$$S = k_B \log \left(V \left(\frac{3}{2} k_B T \right)^{3/2} \right) + N S_0$$

troviamo che la variazione di entropia risulta da:

$$\frac{\Delta S}{k_B} = N_1 \log\left(\frac{V}{V_1}\right) + N_2 \log\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0$$

che sta a rappresentare l'entropia di mescolamento. Questo risultato disastroso mostra che l'entropia dipende dalla storia precedente del gas e non può essere una funzione dello stato termodinamico.

In termini più diretti, il paradosso di Gibbs afferma che:

$$S(2N, 2V, 2E) \neq 2S(N, V, E)$$

andando a confutare quanto precedentemente dimostrato riguardo all'additività dell'entropia. Gibbs risolve questo paradosso postulando che è stato fatto un errore nel calcolo di $\Sigma(E)$, numero di stati del gas con energia minore di E . Gibbs assume che la risposta corretta sia $N!$ volte minore di quanto pensavamo, ossia:

$$\Sigma(E) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{H < E} d^{3N}q d^{3N}p$$

" $N!$ " sta a rappresentare i tipi di configurazione che danno luogo allo stesso stato microscopico e che non devono essere riconteggiati. Questo risultato mette in luce la difficoltà della fisica classica risolvibile mediante l'indistinguibilità quantistica. Questa nuova formula per $\Sigma(E)$ non influenza le quantità termodinamiche già calcolate, ad esempio fornisce per l'entropia:

$$S = Nk_B \log \left(\frac{V}{N} \left(\frac{E}{N} \right)^{3/2} \right) + (\dots)$$

3.6 L'insieme canonico

Vogliamo rispondere alla domanda, "Quale insieme è appropriato per la descrizione di un sistema non isolato ma in equilibrio termico con un altro sistema molto più grande?" Per rispondere a questa domanda dobbiamo trovare la probabilità che il sistema abbia energia E perchè questa probabilità è proporzionale alla densità nello spazio delle fasi ρ .

Consideriamo un recipiente isolato formato di due sottosistemi le cui Hamiltoniane sono rispettivamente $H_1(\{q_1, p_1\})$ e $H_2(\{q_2, p_2\})$ con un numero di particelle N_1 e N_2 rispettivamente. Assumiamo che $N_2 \gg N_1$ ma che entrambi siano dell'ordine di grandezza termodinamico. Siamo interessati solo alla fisica del sistema 1. Consideriamo un insieme microcanonico del sistema composto con energia compresa fra E ed $E + 2\Delta$. Le energie E_1 ed E_2 dei sottosistemi possono soddisfare i valori:

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$$

Sebbene questo comprenda un range di valori di E_1 ed E_2 abbiamo visto che solo \bar{E}_1 ed \bar{E}_2 sono importanti. Assumiamo che $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$. Sia $\Gamma_2(E_2)$ il volume occupato dal sistema 2 nel suo spazio delle fasi. La probabilità di trovare il sistema 1 in uno stato entro $dq_1 dp_1$ di $\{q_1, p_1\}$ è proporzionale a $dq_1 dp_1 \Gamma_2(E_2)$

con $E_2 = E - E_1$. A parte una costante di proporzionalità, la densità nello spazio delle fasi del sistema 1 è:

$$\rho(\{p_1, q_1\}) \propto \Gamma_2(E - E_1) \quad (3.23)$$

Considerando solo valori vicini a $E_1 = \bar{E}_1$ possiamo espandere in serie,

$$k_B \log \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots \quad (3.24)$$

$$S_2(E) - \frac{E_1}{T_2}$$

dove T_2 è al temperatura del sistema più grande che fa da bagno termico. Otteniamo che

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx \exp \left[\frac{1}{k_B} S_2(E) \right] \exp \left[\frac{-E_1}{k_B T_2} \right] \quad (3.25)$$

Il primo fattore è indipendente da E_1 ed è quindi considerabile una costante per quanto piccolo sia il sistema. Notando che $E_1 = H_1(q, p)$ possiamo prendere, a partire da 3.23, la densità nello spazio delle fasi dell'insieme canonico:

$$\rho(\{q_1, p_1\}) = e^{-H(\{q_1, p_1\})/k_B T_2}$$

Gli indici che rappresentano il primo ed il secondo sistema ora possono essere omessi, supponendo che la temperatura del sistema globale sia costante ed uguale a T :

$$\rho(\{q, p\}) = e^{-H/k_B T} \quad (3.26)$$

3.7 Funzione di partizione

Il volume occupato dall'insieme canonico nello spazio delle fasi è detto *funzione di partizione*

$$Q_N(V, P) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q, p)} d^{3N} q d^{3N} p \quad (3.27)$$

Con questa funzione di partizione l'integrale risulta più semplice da calcolare in quanto non è vincolato nel dominio di integrazione perchè è il fattore di densità $e^{-\beta H}$ si annulla se $E_1 > E$, questo perchè solo un valore di $H(q, p)$ e questo valore giace nell'intervallo di energia dove le approssimazioni precedenti sono valide.

La funzione di partizione canonica si può identificare attraverso l'*energia libera di Hermholtz* $A = U - TS$:

$$Q_N(V, P) = e^{-\beta A} \quad (3.28)$$

Per giustificare questa affermazione dobbiamo dimostrare che:

a. A è una quantità *estensiva*.

b. A è legata all'energia interna $U \equiv \langle H \rangle$ ed all'entropia $S = -\frac{\partial A}{\partial T}_V$ dalla relazione

$$A = U - TS$$

Per dimostrare che A è estensiva basta notare che il sistema è costituito da due sottosistemi debolmente interagenti e quindi la funzione di partizione 3.27 è il prodotto di due fattori ($H_{12} = 0$). Per provare la seconda relazione scriviamo:

$$U = A - T \frac{\partial A}{\partial T}_V$$

Notiamo che moltiplicando 3.28 a destra e sinistra per $e^{\beta A}$ troviamo la seguente identità

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(A-H)} d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

derivando rispetto a β il membro di destra si annulla,

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int \left(A - H + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} \right) e^{\beta(A-H)} d^{3N}q d^{3N}p = 0$$

Il termine $(A + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta})$ non dipende dalle coordinate canoniche quindi³:

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{\beta[A-H]} d^{3N}q d^{3N}p \left[A(V, T) - H(q, p) + \beta \left(\frac{\partial A}{\partial \beta} \right) \right] = 0 \quad (3.29)$$

Questa equivale a scrivere:

$$A + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta} - U = 0 \Rightarrow A = U + T \frac{\partial A}{\partial T} \quad (3.30)$$

Tutte le altre quantità termodinamiche possono essere ricavate dall'energia libera di Hermholtz con le seguenti regole:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V ; \quad P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T ; \quad U = \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) = A + TS$$

Possiamo concludere che tutti i calcoli nell'insieme canonico devono partire dal calcolo della funzione di partizione $Q_N(V, P)$.

3.8 Fluttuazioni di energia nell'insieme canonico

Mostriamo ora che l'insieme canonico è matematicamente equivalente all'insieme microcanonico nel senso che sebbene contenga un range di energie, la grande maggioranza di queste hanno lo stesso valore. Per fare questo dobbiamo calcolare lo scarto quadratico medio di energia nell'ensemble canonico. L'energia media, se denotiamo per comodità $d^{6N}P$ il punto corrispondente a $d^{3N}q d^{3N}p$ nello spazio Γ , è:

$$U = \langle H \rangle = \frac{\int e^{-\beta H} H d^{6N}P}{\int e^{-\beta H} d^{6N}P}$$

ossia,

$$\int (U - H) e^{\beta(A-H)} d^{6N}P = 0$$

³Notiamo che vale la proprietà $\beta \frac{\partial}{\partial \beta} = -T \frac{\partial}{\partial T}$

deriviamo rispetto a β

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \int (U - H) e^{\beta(A-H)} \left(A - H - T \frac{\partial A}{\partial T} \right) d^{6N}P = 0$$

che può essere riscritta nella forma:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle (U - H)^2 \rangle = 0 \quad (3.31)$$

Lo scarto quadratico medio dell'energia è:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = \langle (U - H)^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) = k_B T^2 c_V \quad (3.32)$$

Per un sistema macroscopico, sia H che c_V dipendono da N , possiamo quindi parlare di *fluttuazioni normali*.

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{U^2} \rightarrow \frac{1}{N}$$

Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ tutti i sistemi nell'ensemble posseggono la stessa energia $\langle H \rangle$ che è l'energia interna. In questo modo si è dimostrato che l'insieme canonico è formalmente identico al microcanonico. La 3.32 è una formula esatta per descrivere le fluttuazioni di energia, che sono ordini di grandezza minori dell'energia se il sistema è lontano da punti critici, punti per cui c_V diverge.

3.8.1 Equivalenza fra ensemble canonico e microcanonico

E' istruttivo calcolare le fluttuazioni in un'altra maniera. Partiamo dall'entropia microcanonica

$$S_m = k_B \log \Gamma(E) = k_B \log \Delta \omega(E)$$

che possiamo riscrivere

$$\omega(E) = \frac{1}{\Delta} e^{S_m(E)/k_B}$$

dove $\omega(E)$, definita in 3.3 rappresenta la densità energetica degli stati microscopici ad energia fissata.

Possiamo ora scrivere la funzione di partizione canonica ed esprimerla in termini dell'ensemble microcanonico:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} d^{6N}P = \int dE \omega(E) e^{-\beta E} \\ &= \frac{1}{\Delta} \int dE \exp \left[\left(\frac{S_m(E)}{k_B} - \beta E \right) \right] = \frac{1}{\Delta} \int \exp [\beta (T S_m(E) - E)] dE \end{aligned} \quad (3.33)$$

I termini ad esponente S e U sono proporzionali ad N e quindi il termine esponenziale è enorme. Ci aspettiamo che quando $N \rightarrow +\infty$ l'unico contributo è fornito dai valori prossimi al massimo dell'integrando. Questo massimo occorre per $E = \bar{E}$ dove \bar{E} soddisfa le condizioni:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{E=\bar{E}} = 1$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E=\bar{E}} < 0$$

La prima condizione implica che l'energia interna U si identifichi con \bar{E} mentre la seconda significa che:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)_{E=\bar{E}} = \left(\frac{\partial}{\partial E} \frac{1}{T}\right)_{E=\bar{E}} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{E=\bar{E}} = -\frac{1}{T^2 c_V} \quad (3.34)$$

Notiamo che 3.34 è definita se $c_V > 0$, fatto sperimentalmente verificato. Per verificare quanto appena affermato espandiamo il coefficiente ad esponente in 3.33 intorno al massimo \bar{E} .

$$TS(E) - E \approx [TS(\bar{E}) - \bar{E}] + \underbrace{\left[T \frac{\partial S_m}{\partial E} - 1\right]}_{=0} + \frac{1}{2} T \frac{\partial^2 S_m}{\partial E^2} (E - \bar{E})^2 \quad (3.35)$$

Ovviamente nello sviluppo al primo ordine calcolato in $E = \bar{E}$ è nullo in quanto \bar{E} è un massimo. Questo implica che

$$T \frac{\partial S_m}{\partial E} = 1 \Rightarrow T = T_m(\bar{E}) \quad (3.36)$$

La temperatura dell'ensemble canonico si identifica con la temperatura definita nell'ensemble microcanonico come ci aspettavamo. Se inseriamo 3.36 e 3.34 nell'espressione per la funzione di partizione canonica otteniamo:

$$Q_N(V, T) \approx \frac{1}{\Delta} e^{\beta(TS_m(\bar{E}) - \bar{E})} \int_0^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(E - \bar{E})^2}{k_B T^2 c_V}\right] dE \quad (3.37)$$

Questa è una gaussiana piccata in \bar{E} di larghezza

$$\Delta E = \sqrt{2k_B T^2 c_V}$$

Poichè sia U che c_V sono quantità estensive dipendenti da N , $\Delta E/U \rightarrow 0$. La larghezza della gaussiana dipende da \sqrt{N} e quindi le fluttuazioni energetiche intorno ad U sono *normali*. L'integrale che compare in 3.37 è risolvibile analiticamente e fornisce:

$$Q_N(V, T) = \exp[\beta(TS_m(\bar{E}) - \bar{E})] \frac{1}{\Delta} \sqrt{2\pi k_B T^2 c_V} \quad (3.38)$$

Dalla definizione 3.28, $Q_N(V, T) = e^{-\beta A}$ possiamo dedurre:

$$\beta(TS_m(\bar{E}) - \bar{E}) + \log \sqrt{\frac{2\pi k_B T^2 c_V}{\Delta}} = -\beta A$$

Il termine logaritmico è eccezionalmente piccolo ($\log 10^{20} = 20$) se confrontato con le altre quantità quindi lo trascuriamo. Identifichiamo nuovamente l'energia libera di Helmholtz A in termini di entropia ed energia interna:

$$A = \bar{E} - TS_m(\bar{E}) \equiv U - TS \quad (3.39)$$

Nell'insieme canonico non è fissata l'energia bensì la temperatura. Questa condizione porta a delle fluttuazioni intorno ad \bar{E} dell'ordine di $\sqrt{2\pi k_B T^2 c_V}$. Concludiamo alla fine di questa trattazione che la termodinamica calcolata nel microcanonico e canonico è la stessa.

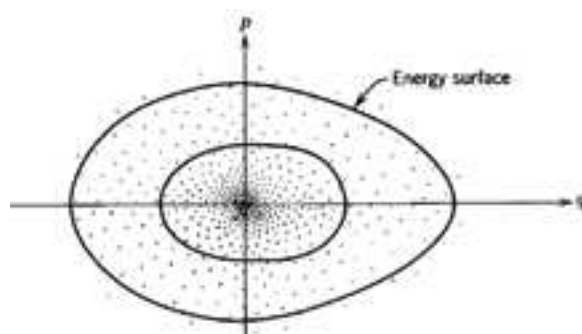


Figura 3.2: Distribuzione di punti rappresentativi nello spazio Γ per l'ensemble canonico.

3.9 Gas classico ideale nell'ensemble canonico

Vogliamo calcolare esplicitamente la funzione di partizione canonica di un gas ideale con Hamiltoniana del tipo:

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

Il calcolo esplicito fornisce:

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int \exp[-\beta H] d^{3N}q d^{3N}p = \frac{V^N}{N!h^{3N}} \int e^{\beta(\frac{p_1^2}{2m} + \dots + \frac{p_N^2}{2m})} d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_n \\ &= \frac{V^N}{N!h^{3N}} \left(\int e^{-\beta p^2/2m} d^{3N}p \right)^N = \frac{V^N}{N!h^{3N}} (2\pi mk_B T)^{\frac{3N}{2}} \end{aligned}$$

Se avessimo introdotto un potenziale fra le molecole, non avremmo potuto esplicitare l'integrale sulle coordinate come V^N , nonostante questo, il termine cinetico fornisce sempre la dipendenza dalla temperatura sotto forma di $(2\pi mk_B T)^{3N/2}$: è in questa maniera che in fisica classica l'energia cinetica dipende dalla temperatura. Esprimiamo l'energia libera approssimando $N! \approx N^N$:

$$A = -k_B T N \log \left(\frac{V}{N} \frac{(2\pi mk_B T)^{3/2}}{h^3} \right)$$

L'energia libera di Hermholtz A è la quantità termodinamica da cui partire per il calcolo di tutte le osservabili fisiche nell'ensemble canonico:

$$\begin{aligned} P &= -\frac{\partial A}{\partial V} = N k_B T \\ E &= \frac{\partial}{\partial \beta} (\beta A) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Q_N = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} N k_B T \end{aligned}$$

3.10 L'insieme grancanonico

Vogliamo ora considerare il caso in cui il sistema oltre a scambiare energia con un termostato può scambiare particelle con un serbatoio molto grande. In questo caso non si fissa più il numero N di particelle ma una caratteristica del serbatoio il *potenziale chimico* μ . In questo *ensemble* il numero di particelle è dipendente dalle condizioni dell'ambiente.

Per trattare un sistema in contatto termico con un termostato abbiamo trattato il sistema complessivo comprendente anche il termostato come un sistema isolato. Analogamente per trattare un sistema che può scambiare particelle con un serbatoio consideriamo il sistema complessivo contenente anche il serbatoio come un sistema con un numero fisso N di particelle. Dovremo dunque calcolare le medie canoniche per il sistema complessivo.

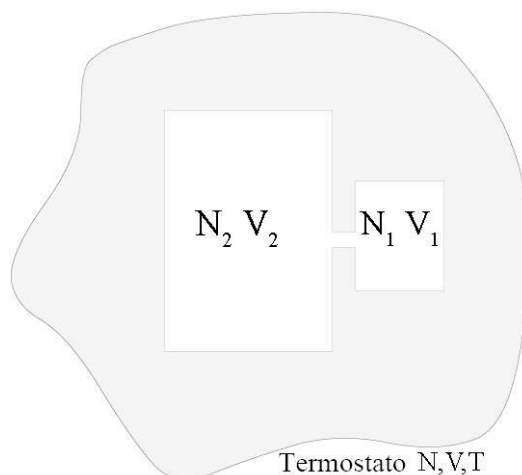


Figura 3.3: Schema dell'ensemble grancanonico

Lo spazio delle fasi del sistema complessivo può essere decomposto in 2^N regioni fissando per ogni regione quali particelle stanno in 1 e quali stanno in 2. Concentriamo l'attenzione su una piccola parte V_1 del sistema globale. Supponiamo che vi siano N_1 particelle in V_1 e $N_2 = N - N_1$ particelle in V_2 . Assumiamo che

$$V_2 \gg V_1$$

$$N_2 \gg N_1$$

e descriviamo l'insieme delle coordinate delle particelle del sottosistema 1 con $\{q_1, p_1\}$ e facciamo lo stesso per 2 scrivendo $\{q_2, p_2\}$. Supponendo trascurabili gli effetti di superficie, l'Hamiltoniana totale è scrivibile come

$$H(\{q, p, N\}) = H(\{q_1, p_1, N_1\}) + H(\{q_2, p_2, N_2\})$$

La funzione di partizione canonica del sistema globale è:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H(q, p, N)} d^{6N} P \quad (3.40)$$

Dividiamo i contributi di 3.40 dai diversi valori di N_1 , cioè per svolgere l'integrazione sullo spazio delle fasi di N , designiamo sempre con $\{q_1, p_1\}$ le coordinate delle particelle che stanno in V_1 . Se vogliamo calcolare la funzione di partizione del sistema 1 dobbiamo considerare i contributi delle 2^N regioni dello spazio delle fasi notando che per ogni valore del numero N_1 di particelle che stanno in 1, ci sono $\frac{N!}{N_1!N_2!}$ di queste regioni che danno lo stesso contributo.

$$\begin{aligned} Q_N(V, T) &= \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \sum_{N_1=0}^N \frac{N!}{N_1!N_2!} \int_{V_1} d\vec{q}_1 \int_{V_2} d\vec{q}_2 e^{-\beta(H_1+H_2)} \quad (3.41) \\ &= \sum_{N_1=0}^N \frac{1}{N_1!h^{3N_1}} \int dp_1 \int_{V_1} e^{-\beta H_1} dq_1 \int dp_2 \int_{V_2} \frac{1}{N_2!h^{3N_2}} e^{-\beta H_2} dq_2 \end{aligned}$$

La probabilità relativa che vi siano N_1 particelle in V_1 con coordinate $\{q_1, p_1\}$ è definita a meno di una costante di normalizzazione che è scelta essere $Q_N(V, T)$:

$$\begin{aligned} \rho(\{q_1, p_1, N_1\}) &= \frac{1}{Q_N(V, T)} \left(\frac{1}{N_1!h^{3N_1}} e^{-\beta H_1} \frac{1}{N_2!h^{3N_2}} \int_{V_2} e^{-\beta H_2} \right) \quad (3.42) \\ &= \frac{Q_{N_2}(V, T)}{Q_N(V, T)} \frac{e^{-\beta H_1}}{h^{3N_1} N_1!} \end{aligned}$$

Questa definizione di funzione densità ha la proprietà di normalizzazione

$$\sum_{N_1=0}^N \int \rho(q_1, p_1, N_1) dq_1 dp_1 = 1$$

Ora ritornando indietro alla definizione 3.28 che descrive il legame fra funzione di partizione ed energia libera, possiamo scrivere:

$$\frac{Q_{N_2}(V, T)}{Q_N(V, T)} = \frac{e^{-\beta A(N-N_1, V-V_1)}}{e^{-\beta A(N, V)}} = e^{-\beta(A(N_2, V_2) - A(N, V))}$$

Considerando che il sistema 1 fa da recipiente ed il sistema 2 da serbatoio, ossia $N_1 \ll N_2$, $V_1 \ll V_2$, espandiamo in serie rispetto a N

$$A(N - N_1, V - V_1) - A(N, V) \approx -N_1\mu + V_1P \quad (3.43)$$

dove la quantità μ è detta potenziale chimico del sottosistema 1

$$\mu = \frac{\partial A}{\partial N}$$

mentre P è la pressione $P = -\frac{\partial A}{\partial V}$. Con l'approssimazione 3.43 otteniamo:

$$\frac{Q_{N_2}(V, T)}{Q_N(V, T)} = e^{-\beta(A(N_2, V_2) - A(N, V))} \approx e^{\beta\mu N_1} e^{-\beta P V_1} \quad (3.44)$$

Se si introduce la *fugacità* z

$$z = e^{\beta\mu}$$

la densità 3.42 diventa:

$$\rho(q_1, p_1, N_1) = \frac{z^{N_1}}{N_1! h^{3N_1}} e^{-\beta P V_1} e^{-\beta H_1} \quad (3.45)$$

che si verifica continua a mantenere la normalizzazione. Questa densità definisce la funzione peso nell'insieme grancanonico. Possiamo togliere i suffissi 1 estendendo questa analisi specifica a un caso più generale di un sistema di N particelle che scambia particelle con l'esterno.

Analogamente a quanto fatto precedentemente per l'insieme canonico dovremo definire una nuova funzione di partizione, detta grancanonica che ci permetta di calcolare tutte le osservabili fisiche di interesse. La funzione di partizione grancanonica è definita come segue:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) = \sum_N z^N Q_N(V, T) \quad (3.46)$$

Notare che \mathcal{Z} non dipende da N bensì dalla fugacità z . Integrando entrambi i membri di 3.45 su tutte le coordinate per un dato N e poi sommando per $0 \leq N \leq \infty$ scopriamo che:

$$\begin{aligned} \sum_{N=0}^{\infty} \int dq dp \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta P V} e^{-\beta H(q,p,N)} &= \sum_{N=0}^{\infty} e^{-\beta P V} \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dq dp \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} z^N e^{-\beta P V} Q_N(V, T) = 1 \end{aligned} \quad (3.47)$$

ossia

$$\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T) = e^{\beta P V} \quad (3.48)$$

Quest'equazione ci fornisce un'importante relazione fra funzione di partizione grancanonica ed equazione di stato, infatti prendendo il logaritmo di 3.48 scopriamo:

$$P V = k_B T \log \mathcal{Z}(z, V, T) \quad (3.49)$$

La definizione di media d'insieme di una osservabile f nel grancanonico è la seguente:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} f z^N Q_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)}$$

A partire da questa è istruttivo calcolare il numero medio di particelle del sistema:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N z^N Q_N(V, T)}{\sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)} = z \frac{\partial}{\partial z} [\log \mathcal{Z}(z, V, T)] \quad (3.50)$$

Definiamo $W(N)$ la probabilità che un sistema nell'insieme grancanonico abbia N particelle:

$$W(N) = z^N Q_N(V, T) = e^{\beta \mu N} e^{-\beta A} = e^{\beta(\mu N - A)} \quad (3.51)$$

dove A è l'energia libera calcolata nell'ensemble canonico con N particelle. Se le fluttuazioni di densità sono piccole, $W(N)$ è fortemente piccata in \bar{N} . Mostriamo che $W(N)$ ha una larghezza dell'ordine di $\sqrt{\bar{N}}$ in $N = \bar{N}$, infatti $e^{\beta\mu}$ è un numero dell'ordine di $e^{10^{20}}$ mentre $e^{-\beta A} \approx e^{-10^{20}}$. La termodinamica sarà dominata dai valori nella sommatoria della funzione di partizione gran canonica prossimi a \bar{N} . Espandendo in serie l'esponente, possiamo scrivere:

$$\mu N - A \approx (\mu \bar{N} - A(\bar{N})) + \left(\mu - \frac{\partial A}{\partial N} \right)_{N=\bar{N}} (N - \bar{N}) - \frac{1}{2} \frac{\partial^2 A}{\partial N^2} \Big|_{N=\bar{N}} (N - \bar{N})^2$$

Il termine lineare sarà nullo perchè di massimo, scopriamo per questo che i potenziali chimici canonico e gran canonico si equivalgono

$$\mu = \mu_{\text{canonico}}^{(\bar{N})}$$

Dobbiamo ora chiarire il significato termodinamico del termine di second'ordine $\frac{\partial^2 A}{\partial N^2}$. Sfruttiamo le proprietà *estensive* dell'energia libera A :

$$A(N, V, T) = N a(v, T)$$

dove $v = V/N$ è il volume specifico del sistema in considerazione. Se cerchiamo, con la definizione per A appena data, la sua derivata rispetto al numero di particelle $\frac{\partial A}{\partial N}$

$$\frac{\partial A}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} (N a(v, T)) = a - v \frac{\partial a}{\partial v}$$

derivando una seconda volta rispetto ad N ,

$$\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} = \frac{\partial v}{\partial N} \left(\frac{\partial a(v)}{\partial v} - \frac{\partial a(v)}{\partial v} - v \frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2} \right) = \frac{v^2}{N} \frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2}$$

Sappiamo dalla termodinamica che

$$P = - \frac{\partial A}{\partial v} = - \frac{\partial a(v)}{v}$$

Riunendo tutte queste condizioni troviamo che

$$\frac{\partial^2 A}{\partial N^2} = - \frac{v^2}{N} \frac{\partial P}{\partial v} \quad (3.52)$$

Inseriamo nella 3.51 e troviamo che la probabilità del sistema di avere N particelle è data da:

$$W(N) = \exp [\beta(\mu \bar{N} - A(\bar{N}))] \exp \left[- \frac{\beta v^2}{2 N} \left(- \frac{\partial P}{\partial v} \right) (\bar{N} - N)^2 \right] \quad (3.53)$$

questa è la scrittura che mette in luce la forma di gaussiana perchè il termine

$$\frac{\partial P}{\partial v} < 0 \quad (3.54)$$

La larghezza di questa gaussiana è fornita da

$$\Delta N = \sqrt{\frac{2 N k_B T}{V} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)}$$

In definitiva la $W(N)$ è della forma

$$W(N) = e^{\beta[\mu\bar{N} - A(\bar{N})]} e^{-\frac{(\bar{N}-N)^2}{(\Delta\bar{N})^2}} \quad (3.55)$$

Le fluttuazioni nel numero di particelle dell'ensemble grancanonico sono *normali*.

La condizione 3.54 ci permette di vedere che $W(N)$ è una funzione stretta piccata in $N = \bar{N}$. In questo senso l'ensemble canonico non dà nessuna nuova informazione rispetto al canonico, essi sono equivalenti dal punto di vista dei risultati. Supponiamo ora che esista un certo v tale per cui $\partial P/\partial v = 0$. Questo succede nelle regioni di *transizioni di fase del primo ordine*. In queste regioni ci aspettiamo che le fluttuazioni nel numero di particelle siano molto grandi poiché il sistema è composto di due o più fasi di diversa densità. Nel punto critico di transizione *gas-liquido* ci aspettiamo che anche le fluttuazioni di densità siano ampie perché le molecole formano dei cluster ed evaporano dal sistema.

3.11 Gas classico ideale nell'insieme grancanonico

Nelle sezioni precedenti avevamo calcolato la funzione di partizione canonica per un gas ideale:

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} (2\pi m k_B T)^{3N/2} V^N$$

Ora con la definizione di granfunzione di partizione possiamo provare a calcolare

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{z^N}{N!} \frac{(2\pi m k_B T)^{3N/2}}{V^N} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{1}{N!} \left[\frac{z(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3} \right]^N \quad (3.56)$$

notiamo che 3.56 è l'espansione in serie di Taylor dell'esponenziale, quindi:

$$\mathcal{Z} = \exp \left[\frac{z(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3} \right] \quad (3.57)$$

La funzione di partizione grancanonica 3.57 è il punto di partenza per il calcolo delle quantità termodinamiche

$$PV = k_B T \log \mathcal{Z} \quad (3.58)$$

$$\bar{N} = z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z}$$

$$U = - \frac{\partial}{\partial \beta} \log \mathcal{Z}$$

$\log \mathcal{Z}$ dipende linearmente dalla fugacità z . Questo implica che $z \frac{\partial}{\partial z} \log \mathcal{Z} = \log \mathcal{Z}$ da cui si ottiene immediatamente l'equazione di stato nell'ensemble grancanonico per un gas classico ideale:

$$PV = \bar{N} k_B T$$

L'introduzione nell'Hamiltoniana di un potenziale intermolecolare produce una variazione della fugacità che non sarà più lineare e darà luogo a deviazione dalla legge di gas perfetto.

L'energia, poichè

$$T \frac{\partial}{\partial T} \log \mathcal{Z} = \frac{3}{2} \log \mathcal{Z}$$

e vale $\log \mathcal{Z} = \bar{N}$ diventa

$$E = \frac{3}{2} \bar{N} k_B T$$

Abbiamo visto quindi come dalla conoscenza della funzione di partizione canonica possa determinare le quantità termodinamiche nell'ensemble grancanonico. Questo lavoro è però di scarsa utilità per il gas ideale. ⁴

⁴La fugacità è indicata con il simbolo z come un numero complesso perchè il grancanonico si presta allo studio nella variabile complessa quando viene applicato all'analisi delle transizioni di fase.

Capitolo 4

Meccanica statistica fuori dall'equilibrio

4.1 Moto browniano

Lo studio del moto browniano è stata la prima e più semplice trattazione dei processi stocastici. Questo processo venne scoperto nel 1827 dal botanico Brown osservando il moto casuale di granelli di polline in acqua. Solo nel 1905 Einstein ne fece una trattazione rigorosa: il moto casuale è dovuto alle collisioni casuali con le molecole d'acqua che si muovono incessantemente. La particella che deve avere una massa molto maggiore di quella delle particelle del fluido in un cui è immersa segue le equazioni del moto classiche di una particella sottoposta ad attrito viscoso \mathbf{F} :

$$\mathbf{F} = -a\mathbf{v}$$

Trattiamo il caso monodimensionale, il tutto è poi generalizzabile al caso a più dimensioni. Le leggi del moto proiettate sull'asse x forniscono:

$$m\dot{v} + \alpha v = 0$$

La quantità

$$\gamma = \frac{\alpha}{m}$$

rappresenta un coefficiente di attrito per unità di massa e si misura in s^{-1} . Per questo possiamo affermare

$$\gamma = \frac{1}{\tau}$$

dove τ è detto tempo di rilassamento.

Il coefficiente di attrito per unità di massa γ può essere determinato dall'equazione di Stokes

$$\gamma = \frac{6\pi\eta R}{m}$$

dove η è il coefficiente di viscosità dinamica del fluido mentre R è il raggio della particella. La soluzione dell'equazione del moto con attrito è semplicemente:

$$v(t) = v_0 e^{-t/\tau} = v_0 e^{-\gamma t}$$

Essa rappresenta un'equazione deterministica che permette di conoscere dalla sua integrazione la posizione della particella note le condizioni iniziali. La legge esponenziale decrescente indica che la quantità di moto della particella viene trasferita alle molecole del fluido riducendosi a zero. La coordinata di posizione sarà:

$$x(t) = x_0 + \int dt' v_0 e^{-\gamma t'} = x_0 + \frac{v_0}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t})$$

per tempi grandi $t \gg \tau$ la particella si ferma nella posizione

$$x \approx x_0 + \frac{v_0}{\gamma}$$

e lo spostamento quadratico vale:

$$[x(t \rightarrow \infty) - x_0]^2 = \left(\frac{v_0}{\gamma}\right)^2$$

Questa equazione deterministica sarebbe valida se la massa della particella fosse così grande da poter trascurare gli urti con le molecole del fluido a causa delle fluttuazioni termiche. In realtà per il moto browniano si deve considerare una forza stocastica che agisce sulla particella.

Vale il teorema di equipartizione discusso nei capitoli precedenti:

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

per questo le particelle del fluido hanno una velocità termica

$$v_T = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Se m è piccola, v_T può essere osservabile. Notiamo che l'equazione deterministica è valida in modo approssimato se la massa della particella browniana è molto maggiore di quella delle particelle del fluido. Per introdurre la correzione nell'equazione deterministica aggiungiamo una forza stocastica $F_s(t)$ che descrive l'effetto delle collisioni delle particelle del fluido contro la particella browniana. Questa forza è detta *forza di Langevin*, otteniamo:

$$F = -\alpha v + F_s$$

Giungiamo così all'*equazione di Langevin*

$$\dot{v} + \gamma v = \Gamma(t) \tag{4.1}$$

dove $\Gamma(t) = \frac{F_s(t)}{m}$. Consideriamo un grande numero di copie del sistema particelle browniane-fluido e consideriamo i valori medi rispetto a questo insieme statistico. Il valor medio della forza stocastica su questo insieme è nullo.

$$\langle F_s \rangle \Rightarrow \langle \Gamma(t) \rangle = 0$$

Prendiamo i valori medi sull'insieme statistico dell'equazione di Langevin

$$\langle \dot{v} \rangle + \gamma \langle v \rangle = 0 \tag{4.2}$$

Notiamo che 4.2 è formalmente identica a 4.1 solo che è definita sull'intero insieme statistico sotto forma di valori medi. La soluzione è

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t}$$

Studiamo la funzione di autocorrelazione della forza stocastica Γ :

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = 0 \quad \text{per } |t - t'| \geq \tau_0$$

con τ_0 tempo tipico di una collisione. Le collisioni fra particelle browniane e molecole del fluido sono considerate indipendenti. Se $\tau \ll \tau_0$ possiamo scrivere

$$\langle \Gamma(t)\Gamma(t') \rangle = q\delta(|t - t'|) \quad (4.3)$$

La forza stocastica di Langevin si dice *delta-correlata*. Il parametro q fornisce l'intensità della correlazione ed è calcolabile a partire dall'integrazione dell'equazione di Langevin nel dominio del tempo o nel dominio della frequenza (analisi armonica). Studiamo per primo caso il dominio del tempo.

Risolviamo l'equazione di Langevin:

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \int_0^t \Gamma(t') e^{-\gamma(t-t')} dt'$$

infatti

$$\dot{v} = -\gamma v_0 e^{-\gamma t} + \Gamma(t) - \gamma \int_0^t e^{-\gamma|t-t'|} \Gamma(t') dt'$$

Calcoliamo la funzione di correlazione delle velocità:

$$\begin{aligned} \langle v(t_1)v(t_2) \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt'_1 dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \langle \Gamma(t'_1)\Gamma(t'_2) \rangle \\ &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \int_0^{t_1} \int_0^{t_2} dt'_1 dt'_2 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} q\delta(t'_1 - t'_2) \\ &= v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + q \int_0^{\min(t_1, t_2)} dt'_1 e^{-\gamma(t_1+t_2-t'_1-t'_2)} \end{aligned}$$

Se $t_1 > t_2$ integriamo fino a t_2 ottenendo:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = v_0^2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} + \frac{q}{2\gamma} \left(e^{-\gamma|t_1-t_2|} - e^{-\gamma(t_1+t_2)} \right)$$

per tempi grandi $t_1, t_2 \gg \tau$ allora la correlazione non dipende da v_0 infatti:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{q}{2\gamma} e^{-\gamma|t_1-t_2|} \quad (4.4)$$

Il valor medio dell'energia nello stato stazionario dopo il transiente τ è dato da:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2(t) \rangle = \frac{1}{2} m \frac{q}{2\gamma} = \frac{1}{2} k_B T \quad (4.5)$$

dove l'ultima uguaglianza è dovuta al teorema di equipartizione. Si trova che

$$q = \frac{2\gamma k_B T}{m} \quad (4.6)$$

Se la velocità iniziale invece di essere un valore definito da v_0 è nota solo in media e corrisponde allo stato stazionario $v_0^2 = q/2\gamma$ si ottiene:

$$\langle v(t_1)v(t_2) \rangle = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t_1-t_2|}$$

Calcoliamo lo spostamento quadratico medio:

$$\begin{aligned} \langle (x(t) - x_0)^2 \rangle &= \left\langle \left(\int_0^t v(t_1) dt_1 \right)^2 \right\rangle = \left\langle \int_0^t v(t_1) dt_1 \int_0^t v(t_2) dt_2 \right\rangle \\ &= \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 \langle v(t_1)v(t_2) \rangle \end{aligned} \quad (4.7)$$

Ora, noti i seguenti integrali:

$$\begin{aligned} \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 e^{-\gamma(t_1+t_2)} &= \left(\frac{1 - e^{-\gamma t}}{\gamma} \right)^2 \\ \int_0^t \int_0^t dt_1 dt_2 e^{-\gamma|t_1-t_2|} &= \frac{2t}{\gamma} - \frac{2}{\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t}) \end{aligned}$$

Troviamo la dipendenza temporale dello spostamento quadratico medio:

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = (v_0^2 - \frac{q}{2\gamma}) \frac{(1 - e^{-\gamma t})^2}{\gamma^2} + \frac{qt}{\gamma^2} - \frac{q}{\gamma^3} (1 - e^{-\gamma t})$$

Per tempi grandi $t \gg \tau$,

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \frac{qt}{\gamma^2} = \frac{2k_B T}{m\gamma} t \quad (4.8)$$

La dipendenza lineare in t dello spostamento quadratico medio è una caratteristica del random walk. Il moto browniano in regime stazionario è un random walk con costante di diffusione D

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma}$$

Questa relazione è dovuta ad Einstein, infatti in un random walk

$$\langle \delta x^2 \rangle = 2Dt \quad (4.9)$$

La relazione di Einstein è un esempio del teorema di *fluttuazione dissipazione* che lega fluttuazioni all'equilibrio termico con fenomeni dissipativi.

Se identifichiamo la velocità quadratica con la sua media d'insieme

$$v_0^2 = \langle v_0^2 \rangle = \frac{q}{2\gamma}$$

lo spostamento quadratico medio diventa

$$\langle (x(t) - x_0)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m\gamma} t - \frac{2k_B T}{m\gamma^2} (1 - e^{-\gamma t})$$

In tre dimensioni si ha, per ogni componente $i = 1, 2, 3$ dell'equazione di Langevin

$$\dot{v}_i + \gamma v_i = \Gamma_i(t)$$

La funzione di correlazione è da valutare sulle tre dimensioni, questo è possibile aggiungendo una seconda delta. Si può scrivere:

$$\langle \Gamma_i(t) \Gamma_j(t') \rangle = q \delta_{ij} \delta(t - t')$$

L'energia che si calcola è

$$E = \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle$$

ma $\langle v_i^2 \rangle = q/2\gamma$ come in una sola dimensione. Confrontata con il teorema di equipartizione

$$E = \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} m \frac{q}{2\gamma}$$

Si ottiene lo stesso risultato

$$q = \frac{2\gamma k_B T}{m}$$

Il coefficiente di diffusione resta anch'esso invariato $D = k_B T / m\gamma$ perchè lo spostamento quadratico medio vettoriale

$$\langle \delta \vec{x}^2 \rangle = \sum_{i=1}^3 \langle \delta x_i^2 \rangle = \frac{6k_B T}{m\gamma} t = 6Dt$$

4.2 Analisi armonica

Tutta questa trattazione del moto browniano nel dominio del tempo può essere molto semplificata nel dominio della frequenza attraverso la *trasformata di Fourier*. Definita una quantità fisica $A(t)$, la sua trasformata di Fourier è:

$$A(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} A(t) e^{-i\omega t} dt \quad (4.10)$$

le cui proprietà sono note. Con la trasformata di Fourier è possibile trasformare equazioni differenziali in equazioni algebriche. L'equazione di Langevin diventa

$$\begin{aligned} \dot{v} + \gamma v &= \Gamma(t) \\ \Downarrow \\ i\omega v(\omega) + \gamma v(\omega) &= \Gamma(\omega) \end{aligned}$$

dove $v(\omega)$, $\Gamma(\omega)$ sono le trasformate di $v(t)$ e $\Gamma(t)$ mentre $i\omega v(\omega)$ è la trasformata di $\dot{v}(t)$.

Si ottiene la soluzione dell'equazione di Langevin nel dominio ω

$$v(\omega) = \frac{\Gamma(\omega)}{i\omega + \gamma} \quad (4.11)$$

4.2.1 Processi stazionari

Consideriamo le due variabili $A(t), B(t)$ e la loro funzione di correlazione

$$\langle A(t_1)B(t_2) \rangle$$

In un processo stazionario questa quantità non può dipendere da t_1 e t_2 separatamente ma solo dalla loro differenza. Definiamo quindi

$$K_{AB}(t_1 - t_2) = \langle A(t_1)B(t_2) \rangle = \langle A(t_1 - t_2)B(0) \rangle \quad (4.12)$$

e la trasformata di Fourier

$$K_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} K_{AB}(t) dt \quad (4.13)$$

che viene definita *densità spettrale* della funzione di correlazione K_{AB} .

Teorema 4.2.1 (di Wiener-Khintchine). *Consideriamo la funzione di correlazione nello spazio di Fourier, vale allora la seguente relazione:*

$$\langle A(\omega)B(\omega') \rangle = K_{AB}(\omega)\delta(\omega + \omega')$$

Dimostrazione:

$$\begin{aligned} \langle A(\omega)B(\omega') \rangle &= \left\langle \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} A(t)e^{-i\omega t} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} B(t')e^{-i\omega' t'} dt' \right\rangle \quad (4.14) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} dt \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega' t'} K_{AB}(t - t') dt' \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\omega + \omega')t'} dt' \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d(t - t') e^{-i\omega(t - t')} K_{AB}(t - t') \\ &= K_{AB}(\omega)\delta(\omega + \omega') \quad \square \end{aligned}$$

Applichiamo la relazione di Wiener-Kintchine all'equazione di Langevin che descrive un processo stazionario:

$$\langle \Gamma(t_1)\Gamma(t_2) \rangle = q\delta(t_1 - t_2) \rightarrow K_{\Gamma\Gamma}(t) = q\delta(t) \quad (4.15)$$

$$K_{\Gamma\Gamma}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} q\delta(t) dt = \frac{q}{2\pi}$$

Nello spazio t il rumore Γ è delta correlato mentre nello spazio ω la densità spettrale di Γ è costante. Questo tipo di perturbazione è detta *rumore bianco*. Calcoliamo le correlazioni di velocità nello spazio ω a partire da 4.11:

$$\begin{aligned} \langle v(\omega)v(\omega') \rangle &= \frac{\langle \Gamma(\omega)\Gamma(\omega') \rangle}{(i\omega + \gamma)(i\omega' + \gamma)} = \frac{q}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \delta(\omega + \omega') \\ K_{vv}(\omega) &= \frac{q}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \end{aligned}$$

La funzione di correlazione velocità-velocità nello spazio t risulta quindi:

$$\langle v(t)v(0) \rangle = K_{vv}(t) = \int e^{i\omega t} \frac{q}{2\pi} \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} d\omega = \frac{q}{2\gamma} e^{-\gamma|t|} \quad (4.16)$$

Questa coincide proprio con il risultato trovato prima per tempi grandi¹. Per valori piccoli del coefficiente di attrito per unità di massa γ la funzione di correlazione nello spazio ω diventa molto piccata mentre nello spazio t si allarga.

¹Abbiamo fatto uso dell'integrale $\int e^{i\omega t}/(\omega^2 + \gamma^2) d\omega = \frac{\pi}{\gamma} e^{-\gamma|t|}$

4.3 Teoria generale dei processi stocastici

Sia y una variabile stocastica (ad esempio la velocità di una particella browniana). Si definisce $P_1(y_1, t_1)$ la densità di probabilità che y abbia il valore y_1 all'istante t_1 . La quantità

$$P_1(y_1, t_1)dy_1dt_1$$

è la probabilità che $y_1 \leq y \leq y_1 + dy_1$ durante l'intervallo di tempo fra t_1 e $t_1 + dt_1$.

La quantità

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2)$$

è invece la densità di probabilità che y abbia il valore y_1 all'istante t_1 ed y_2 all'istante t_2 . In termini più generali si definisce come

$$P_n(y_1, t_1; y_2, t_2; \dots y_n, t_n)$$

la densità di probabilità che y abbia il valore y_1 a t_1 , y_2 a t_2 etc...

Le probabilità sopra descritte soddisfano la *normalizzazione* e tutte le P_n sono *non negative*.

$$P_n \geq 0$$

$$\int dy_1 P_1(y_1, t_1) = 1$$

Vale la regola di riduzione

$$\int P_n(y_1, t_1; \dots y_n, t_n) dy_n = P_{n-1}(y_1, t_1; \dots y_{n-1}, t_{n-1})$$

con la quale si ottiene la normalizzazione di tutte le P_n , infatti

$$\int dy_1 dy_2 P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = \int dy_1 P_1(y_1, t_1) = 1$$

Definiamo i momenti di ordine n -esimo della variabile stocastica:

$$\langle y_1(t_1) \dots y_n(t_n) \rangle = \int y_1 \dots y_n P_n(y_1, t_1; \dots y_n, t_n) dy_1 \dots dy_n$$

In realtà, generalmente, ci interessano solo i momenti del primo e del secondo ordine.

Il momento primo è il valore medio della variabile y

$$\langle y_1(t_1) \rangle = \int y_1 P_1(y_1, t_1) dy_1$$

Il momento secondo è la *funzione di correlazione*

$$\langle y_1(t_1) y_2(t_2) \rangle = \int dy_1 \int y_1 y_2 P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) dy_2$$

4.3.1 Processi stazionari

In un processo stazionario

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = P_n(y_1, t_1 + t; \dots; y_n, t_n + t) \quad \forall n, t$$

La densità di probabilità non dipende dalla variabile tempo e la funzione di correlazione dipende solo da $|t_1 - t_2|$

$$P_1(y_1, t_1) = P_1(y_1)$$

$$\langle y_1(t_1)y_2(t_2) \rangle \propto |t_1 - t_2|$$

La *probabilità condizionale*

$$P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

è la densità di probabilità che y abbia il valore y_2 all'istante t_2 posto che avesse avuto il valore y_1 all'istante t_1 con $t_2 > t_1$. La probabilità condizionale è definita dalla relazione

$$P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_1(y_1, t_1)$$

Valgono le seguenti relazioni:

1.

$$\int dy_2 P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) = 1$$

infatti

$$1 = \int dy_1 \int dy_2 P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_1(y_1, t_1) = \int dy_2 P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

2.

$$P_1(y_2, t_2) = \int dy_1 P_1(y_1, t_1) P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

fornisce la densità di probabilità P_1 all'istante t_2 data la densità di probabilità t_1 . Si ricava da

$$P_1(y_2, t_2) = \int dy_1 P_2(y_1, t_1; y_2, t_2) = \int dy_1 P_1(y_1, t_1) P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$$

La probabilità condizionale $P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$ è la *probabilità di transizione* da y_1 all'istante t_1 a y_2 all'istante t_2 con $t_1 \leq t_2$.

3. Più in generale si definisce la probabilità condizionale a n passi come la densità di probabilità che y abbia il valore y_n all'istante t_n posto che abbia avuto i valori y_1 a t_1, y_2 a t_2, y_{n-1} a t_{n-1} con $t_1 < t_2 < \dots < t_{n-1} < t_n$:

$$P_{n-1,1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

La probabilità condizionale di passo n è definita dalla relazione iterativa

$$P_n(y_1, t_1; \dots; y_n, t_n) = P_{n-1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1}) P_{n-1,1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

$$\int dy_n P_{n-1,1}(y_1, t_1; \dots; y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) = 1$$

4.3.2 Classificazione dei processi stocastici

Processi puramente casuali

La densità di probabilità P_n nei processi puramente casuali si può fattorizzare nel prodotto delle singole probabilità:

$$P_n(y_1, t_1; \dots y_n, t_n) = P_1(y_1, t_1) \dots P_1(y_n, t_n)$$

L'informazione completa del processo è contenuta in $P_1(y_1)$ Il processo perde memoria della storia precedente.

Processi Markoviani

Il processo ha memoria solo del passato immediatamente precedente e non di quello lontano, ad esempio, il rumore termico δ correlato è legato ad un processo markoviano perchè non serve conoscere tutte le collisioni che la particella ha subito nel tempo.

In forma più precisa possiamo scrivere

$$P_{n-1,1}(y_1, t_1; \dots y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) = P_{11}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n)$$

La probabilità condizionale che y abbia il valore y_n a t_n è completamente determinata dal valore y_{n-1} a t_{n-1} e non è influenzata dal valore di y ad istanti precedenti. Vale la seguente relazione ricorsiva

$$\begin{aligned} P_n(y_1, t_1; \dots y_n, t_n) &= P_{n-1}(y_1, t_1; \dots y_{n-1}, t_{n-1}) P_{11}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \\ &= P_1(y_1, t_1) P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) \dots P_{11}(y_{n-1}, t_{n-1} | y_n, t_n) \end{aligned}$$

L'informazione completa sul processo stocastico è contenuta in $P_1(y_1, t_1)$ e $P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2)$.

L'equazione di Chapman-Kolmogorov afferma che la probabilità di transizione $y_1, t_1 \rightarrow y_3, t_3$ è il prodotto della probabilità di transizione $y_1, t_1 \rightarrow y_2, t_2$ per $y_2, t_2 \rightarrow y_3, t_3$ integrato su tutti i possibili valori di y_2 :

$$P_3(y_1, t_1; y_2, t_2; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{11}(y_2, t_2; y_3, t_3) \quad (4.17)$$

$$P_2(y_1, t_1; y_3, t_3) = P_1(y_1, t_1) \int P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{11}(y_2, t_2; y_3, t_3) dy_2$$

$$P_{11}(y_1, t_1 | y_3, t_3) = \int P_{11}(y_1, t_1 | y_2, t_2) P_{11}(y_2, t_2 | y_3, t_3) dy_2$$

4.4 Master equation

La master equation è un'equazione per la variazione nel tempo di $P_1(y, t)$. Vale che:

$$P_1(y, t + dt) = \int P_1(y', t) P_{11}(y', t | y, t + dt) dy'$$

Per la derivata rispetto al tempo si ottiene

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_1(y, t)}{\partial t} &= \frac{1}{dt} (P_1(y, t + dt) - P_1(y, t)) \\ &= \frac{1}{dt} \int P_1(y', t) (P_{11}(y', t | y, t + dt) - \delta(y - y')) dy' \end{aligned}$$

Per un intervallo di tempo $dt \rightarrow 0$ possiamo scrivere

$$P_{11}(y', t|y, t + dt) \approx W_t(y', y)dt + \delta(y' - y) \left(1 - dt \int dy'' W_t(y', y'') \right)$$

dove $W_t(y', y)dt$ è la probabilità che il sistema compia la transizione $y' \rightarrow y$ nell'intervallo di tempo $t \rightarrow t + dt$.

La quantità $1 - dt \int dy'' W_t(y'|y'')$ è la probabilità che *non ci siano transizioni* nell'intervallo di tempo $t \rightarrow t + dt$.

Notiamo che è soddisfatta la normalizzazione:

$$\int dy P_{11}(y', t|y, t + dt) = dt \int W_t(y', y)dy + 1 - dt \int dy'' W_t(y', y'') = 1$$

Si ottiene la *master equation*:

$$\frac{\partial P_1(y, t)}{\partial t} = \int (P_1(y', t)W_t(y'|y) - P_1(y, t)W_t(y, y')) dy' \quad (4.18)$$

Il significato di questa equazione è il seguente:

La *variazione temporale* di $P_1(y, t)$ è dovuta a *transizioni allo stato y da tutti i possibili stati y'* (termine $P_1(y', t)W_t(y'|y)$) che contribuiscono con segno positivo alla variazione di $P_1(y, t)$ e a *transizioni dallo stato y a tutti i possibili stati y'* (termine $P_1(y, t)W_t(y, y')$) che contribuiscono con segno negativo alla variazione di $P_1(y, t)$.

Proprietà della master equation

Immaginiamo che $P_1(\bar{y}, t = 0) = 0$ per un certo \bar{y} . Scriviamo la master equation per $\bar{y}, t = 0$:

$$\dot{P}_1(\bar{y}, t = 0) = \int P_1(y', t = 0)W_{t \rightarrow 0}(y', \bar{y})dy'$$

Abbiamo solo il contributo positivo perchè non c'è probabilità di transizione da \bar{y} ad altri valori. Poichè la probabilità è definita non negativa, $P_1(\bar{y}, t) \geq 0$ deve essere $\dot{P}_1 \geq 0$. Per il fatto che possiamo scegliere \bar{y} arbitrariamente necessariamente avremo che la probabilità di transizione da y' a y è sempre non negativa:

$$W_t(y', y) \geq 0$$

Per processi stazionari la $P_1(y, t) = P_1(y)$ quindi

$$\dot{P}_1(y) = 0 \quad W_t(y', y) = W(y', y)$$

La master equation per processi stazionari si scrive allora:

$$\int P_1(y')W(y', y) - P_1(y)W(y, y')dy' = 0 \quad (4.19)$$

Dato che sia P che W sono definite positive, l'integrando dev'essere nullo. Questa regola va sotto il nome di *legge del bilancio dettagliato*

$$P_1(y')W(y', y) = P_1(y)W(y, y') \quad (4.20)$$

Questa legge vale all'equilibrio e fornisce una condizione sul flusso della variabile stocastica y .

Supponiamo che la variabile stocastica y possa solo assumere valori discreti. La master equation per sistemi discreti si può scrivere come:

$$\dot{P}_1(y_n, t) = \sum_m [P_1(y_m, t)W_t(y_m|y_n) - P_1(y_n, t)W_t(y_n|y_m)] \quad (4.21)$$

4.4.1 Esempi applicativi: la clessidra

La clessidra è un esempio di applicazione della master equation a *processi discreti non stazionari*, infatti attraverso l'apertura supponiamo che possa passare un solo granello alla volta con una probabilità λ che questo avvenga. I valori possibili della variabile stocastica y_n corrispondono al numero di granelli nel recipiente inferiore. La condizione iniziale fissa che la clessidra non abbia granelli nel recipiente inferiore per $t = 0$.

$$P_1(n = 0, t = 0) = 1$$

$$P_1(n \neq 0, t = 0) = 0$$

La master equation si scrive subito

$$W_t(n - 1|n) = \lambda \quad n \geq 1$$

$$W_t(n|m) = 0 \quad \text{altrimenti}$$

perciò dobbiamo risolvere il sistema

$$\begin{cases} \dot{P}_1(n, t) = P_1(n - 1, t)\lambda - P_1(n, t)\lambda & n \geq 1 \\ \dot{P}_1(0, t) = -P_1(0, t)\lambda \end{cases}$$

Dalla seconda equazione si ha immediatamente:

$$P_1(0, t) = Ae^{-\lambda t}$$

mentre la prima fornisce:

$$P_1(n, t) = \lambda \int_0^t P_1(n - 1, t')e^{\lambda(t'-t)} dt' \quad n \geq 1$$

infatti

$$\dot{P}_1(n, t) = \lambda P_1(n - 1, t) - \lambda \left(\lambda \int_0^t P_1(n - 1, t')e^{\lambda(t'-t)} dt' \right)$$

Risolvendo ricorsivamente si ottiene:

$$P_1(1, t) = Ae^{-\lambda t}; \quad P_1(2, t) = Ae^{-\lambda t} \frac{\lambda^2 t^2}{2} \quad P_1(3, t) = Ae^{-\lambda t} \frac{\lambda^3 t^3}{3!}$$

che è lo sviluppo in serie dell'esponenziale. In generale possiamo scrivere:

$$P_1(n, t) = Ae^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^n}{n!}$$

Resta da determinare la costante A , essa vale 1, infatti dalla normalizzazione

$$\sum_{n \geq 0} P_1(n, t) = \sum_{n \geq 0} A e^{-\lambda t} \frac{(\lambda t)^n}{n!} = A = 1$$

La soluzione della master equation per la clessidra è

$$P_1(n, t) = \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t}$$

Essa rappresenta una distribuzione poissoniana. Calcoliamo il valor medio di n

$$\langle n(t) \rangle = \bar{n}(t) = \sum_{n \geq 0} n P_1(n, t) = \lambda t \sum_{n \geq 1} \frac{(\lambda t)^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda t} = \lambda t$$

Il numero di granelli che ad un certo istante si trovano nel recipiente inferiore è una misura diretta del tempo trascorso, per questo la clessidra funziona come un orologio.

Le fluttuazioni di n sono:

$$\langle n^2(t) \rangle = \sum_{n \geq 0} n^2 P_1(n, t) = \sum_{n \geq 0} \left(n(n-1) \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} + n \frac{(\lambda t)^n}{n!} e^{-\lambda t} \right) = (\lambda t)^2 + \lambda t$$

e perciò:

$$\delta n = \sqrt{\lambda t}$$

determina la larghezza della distribuzione.

L'accuratezza relativa della clessidra usata come orologio è data da:

$$\frac{\delta n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{\lambda t}}$$

4.4.2 Dinamica di una popolazione

La dinamica di una popolazione è un processo stazionario. Usiamo la master equation per sistemi discreti e consideriamo che il numero di individui sia la variabile stocastica: $y_n \equiv n$. Definiamo la probabilità che un elemento nasca nell'intervallo dt come:

$$B dt$$

mentre la probabilità che esso muoia nel tempo dt come:

$$D dt$$

La probabilità che la popolazione passi da n individui a $n + 1$ nel tempo dt è:

$$W_t(n|n+1) dt = B n dt$$

Analogamente per la probabilità che la popolazione diminuisca di un individuo nell'unità di tempo dt :

$$W_t(n|n-1) dt = D n dt$$

e per la probabilità che la popolazione rimanga costante nel tempo dt :

$$1 - n dt (D + B)$$

Abbiamo assunto che il tempo dt sia così breve che solo un processo di nascita e di morte può avere luogo, ossia che:

$$W_t(n|m) = 0 \quad |m - n| \geq 2$$

La master equation diventa allora

$$\dot{P}_1(n, t) = P_1(n-1, t)B(n-1) + P_1(n+1, t)D(n+1) - P_1(n, t)(B+D)n \quad (4.22)$$

All'equilibrio si ha bilancio dettagliato:

$$P_1(n-1, t \rightarrow \infty)B(n-1) = P_1(n, t \rightarrow \infty)Dn$$

Cerchiamo una $P_1(n, t)$ \simeq t supponendo che $P_1(n=0) = 0$ e che $P_1(n=1) = \alpha$.

Iterativamente si ha:

$$\begin{aligned} P_1(n=2) &= \frac{B}{D} \frac{1}{2} \alpha \\ P_1(n=3) &= \frac{B}{D} \frac{2}{3} \frac{B}{D} \frac{1}{2} \alpha \\ P_1(n=4) &= \left(\frac{B}{D}\right)^3 \frac{\alpha}{4} \end{aligned}$$

Induttivamente si ha:

$$P_1(n) = \left(\frac{B}{D}\right)^{n-1} \frac{\alpha}{n} \quad (4.23)$$

Il parametro α è fissato dalla normalizzazione, infatti:

$$1 = \sum_{n \geq 1} \frac{\alpha}{n} \left(\frac{B}{D}\right)^{n-1} = \frac{\alpha}{\gamma} \sum_{n \geq 1} \frac{\gamma^n}{n} = \frac{\alpha}{\gamma} \log \frac{1}{1-\gamma}$$

dove abbiamo definito il nuovo parametro $\gamma = B/D$ rapporto fra natalità e mortalità. In questo modo otteniamo la costante α :

$$\alpha = \frac{\gamma}{\log(1/(1-\gamma))}$$

da cui otteniamo definitivamente la P_1 :

$$P_1(n) = \frac{1}{\log(1/(1-\gamma))} \frac{\gamma^n}{n} \quad (4.24)$$

Possiamo calcolare il numero medio di individui \bar{n} presenti nella popolazione:

$$\bar{n} = \frac{1}{\log(1/(1-\gamma))} \sum_{n \geq 1} \gamma^n = \frac{1}{\log(1/(1-\gamma))} \frac{\gamma}{1-\gamma}$$

Notiamo che $\bar{n} \rightarrow +\infty$ quando il coefficiente $\gamma > 1$ ossia quando $B > D$. Questa serie converge solo quando $\gamma < 1$: perchè la popolazione non esploda, il rate di nascita deve essere minore del rate di morte.

4.5 Equazione di Fokker-Planck

Il punto di partenza è la master equation:

$$\dot{P}_1(y, t) = \int dy' (P_1(y', t)W_t(y'|y) - P_1(y, t)W_t(y|y'))$$

definiamo le probabilità di transizione

$$W_t(y|y') = W_t(y, \xi)$$

$$W_t(y', y) = W_t(y', -\xi)$$

con $\xi = y' - y$ Assumiamo che la funzione $W_t(y, \xi)$ sia diversa da zero solo per $\xi \approx 0$ ossia quando y e y' sono abbastanza vicini. Otteniamo

$$\begin{aligned} \dot{P}_1(y, t) &= -P_1(y, t) \int W_t(y, \xi) d\xi + \int P_1(y + \xi, t)W_t(y + \xi | -\xi) d\xi \quad (4.25) \\ &= -P_1(y, t) \int W_t(y, \xi) d\xi + \int P_1(y - \xi, t)W_t(y - \xi, \xi) d\xi \end{aligned}$$

Se utilizziamo l'assunzione fatta sopra possiamo espandere la quantità nel secondo integrale per ξ piccoli fino al second'ordine:

$$\begin{aligned} P_1(y - \xi, t)W_t(y - \xi, \xi) &= P_1(y, t)W_t(y, \xi) - \xi \frac{d}{dy} (P_1(y, t)W_t(y, \xi)) + \\ &\quad + \frac{1}{2} \xi^2 \frac{d^2}{dy^2} (P_1(y, t)W_t(y, \xi)) \end{aligned}$$

Sostituendo questa espressione nella master equation 4.25 otteniamo:

$$\begin{aligned} \dot{P}_1(y, t) &= -P_1(y, t) \int W_t(y, \xi) d\xi + P_1(y, t) \int W_t(y, \xi) d\xi \\ &\quad - \frac{d}{dy} \int W_t(y, \xi) P_1(y, t) \xi d\xi + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dy^2} \int \xi^2 W_t(y, \xi) P_1(y, t) d\xi \end{aligned}$$

da cui otteniamo infine l'equazione di Fokker-Planck:

$$\frac{d}{dt} P_1(y, t) = -\frac{\partial}{\partial y} (D_1(y, t)P_1(y, t)) + \frac{\partial^2}{\partial y^2} (D_2(y, t)P_1(y, t)) \quad (4.26)$$

dove abbiamo introdotto le quantità D_1 e D_2 definite come segue:

$$\begin{aligned} D_1(y, t) &= \int \xi W_t(y, \xi) d\xi \quad (4.27) \\ D_2(y, t) &= \frac{1}{2} \int \xi^2 W_t(y, \xi) d\xi \end{aligned}$$

Il significato di $D_1(y, t)$ diventa chiaro se introduciamo l'intervallo di tempo infinitesimo Δt e chiamiamo $\xi = \Delta y$, infatti possiamo riscrivere

$$D_1(y, t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int \Delta y W_t(y, \Delta y) \Delta t d(\Delta y) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta y \rangle_{\Delta t}}{\Delta t}$$

dove con $\langle \Delta y \rangle_{\Delta t}$ denotiamo il valor medio della variazione Δy nell'intervallo Δt . In modo analogo per D_2 si trova

$$D_2(y, t) = \frac{1}{2} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta y^2 \rangle_{\Delta t}}{\Delta t}$$

Ora possiamo specializzare l'equazione di Fokker-Planck alla diffusione.

4.5.1 Equazione di Fokker-Planck per la diffusione

Identifichiamo con la variabile stocastica y la posizione della particella $y \equiv x$. Assumiamo che

$$D_1(y, t) = 0 \quad D_2(y, t) = D$$

dove D è detta *costante di diffusione* [L^2/t].

Otteniamo in questo modo l'equazione di diffusione:

$$\frac{\partial P_1(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P_1(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.28)$$

E' possibile una derivazione diversa dell'equazione di diffusione. Consideriamo un random walk unidimensionale, immaginiamo un processo in base al quale per ogni passo di durata Δt la particella si muove di $\Delta x_i = \pm \sqrt{2D\Delta t}$ con uguale probabilità in direzione positiva o negativa. Vale perciò $\langle \Delta x_i \rangle = 0$. Lo spostamento totale è:

$$x = \sum_{i=1}^N \Delta x_i$$

con n numero di passi. Per lo spostamento totale vale anche ovviamente che $\langle x \rangle = 0$. Gli spostamenti in passi diversi sono indipendenti cioè:

$$\langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle = 2D\Delta t \delta_{ij}$$

con $t = n\Delta t$. Nell'equazione di Fokker-Planck

$$D_1(n, t) = \frac{\langle \Delta x \rangle_{\Delta t}}{\Delta t}$$

$$D_2(n, t) = \frac{1}{2} \frac{\langle \Delta x^2 \rangle}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{2D\Delta t}{\Delta t} = D$$

Cerchiamo la soluzione dell'equazione di diffusione con la condizione che la particella si trovi in x_0 per $t = 0$

$$P_1(x, t = 0) = \delta(x - x_0)$$

Passiamo nello spazio di Fourier

$$P_1(k, t) = \int e^{ikx} P_1(x, t) dk$$

$$P_1(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} P_1(k, t) dk$$

La condizione iniziale è

$$P_1(k, t = 0) = \int e^{ikx} \delta(x - x_0) dx = e^{ikx_0}$$

inoltre

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_1(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} \frac{\partial}{\partial t} P_1(k, t) dk \\ D \frac{\partial^2}{\partial x^2} P_1(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} (-Dk^2 P_1(k, t)) dk \end{aligned}$$

possiamo quindi riscrivere l'equazione di Fokker-Planck

$$\dot{P}_1(k, t) = -Dk^2 P_1(k, t) \quad (4.29)$$

quindi la soluzione nello spazio k è

$$P_1(k, t) = e^{ikx_0} e^{-Dk^2 t}$$

Torniamo ora nello spazio x con l'antitrasformata:

$$\begin{aligned} P_1(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int e^{-ikx} e^{ikx_0} e^{-Dk^2 t} dk \\ &= \frac{1}{2\pi} \int \exp \left[-(\sqrt{Dt}k + i \frac{(x - x_0)^2}{2\sqrt{Dt}})^2 \right] \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right] dk \\ &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp \left[-\frac{(x - x_0)^2}{4Dt} \right] \end{aligned} \quad (4.30)$$

Notiamo le seguenti proprietà:

1. Posizione iniziale

$$\lim_{t \rightarrow 0} P_1(x, t) = \delta(x - x_0)$$

2. Normalizzazione

$$\int P_1(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \sqrt{4\pi Dt} = 1$$

3. Valor medio della posizione

$$\int x P_1(x, t) dx = 0$$

4. Momento del second'ordine

$$\begin{aligned} \int dx \int x x' P_2(x, t; x', t) dx dx' &= \int dx \int x x' P_1(x, t) P_{11}(x, t; x', t) dx dx' \\ &= \int x^2 P_1(x, t) dx = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int (\sqrt{4Dt}x' + x_0)^2 e^{-x'^2} dx' \\ &= x_0^2 + 2Dt \end{aligned}$$

Ora che abbiamo trovato l'equazione di Fokker Planck per il caso diffusivo cerchiamo quella per il moto browniano.

4.5.2 Equazione di Fokker Planck per il moto browniano

La variabile stocastica è la velocità della particella $y \equiv v$. Poniamo

$$D_1(v, t) = -\gamma v$$

$$D_2(v, t) = \frac{q}{2\gamma} = \gamma \frac{k_B T}{m}$$

infatti si ha dall'equazione del moto che abbiamo visto precedentemente,

$$\dot{v} = -\gamma v + \Gamma$$

Prendendo il valor medio degli spostamenti Δv troviamo

$$D_1 = \frac{\langle \Delta v \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} = -\gamma v$$

mentre $\Delta v^2 = \gamma^2 v^2 \Delta t^2 - 2\gamma v \Gamma \Delta t^2 + \Gamma^2 \Delta t^2$ quindi troviamo anche il D_2

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Delta v^2 \rangle_{\Delta t}}{\Delta t} &= \gamma^2 v^2 \Delta t + \langle \Gamma^2 \rangle \Delta t & (4.31) \\ &= \gamma^2 v^2 \Delta t + \int_0^{\Delta t} \langle \Gamma^2 \rangle dt \\ &= \gamma^2 v^2 \Delta t + \int_0^{\Delta t} q \delta(t) dt = \gamma^2 v^2 \Delta t + q \end{aligned}$$

Nel limite che $\Delta t \rightarrow 0$ troviamo che

$$D_2 = \frac{q}{2}$$

Otteniamo perciò la seguente equazione di Fokker-Planck:

$$\frac{\partial}{\partial t} P_1(v, t) = \gamma \frac{\partial}{\partial v} [v P_1(v, t)] + \gamma \frac{k_B T}{m} \frac{\partial^2 P_1(v, t)}{\partial v^2} \quad (4.32)$$

Cerchiamo la soluzione stazionaria

$$\frac{\partial}{\partial t} P_1(v, t) = 0$$

quindi risolviamo l'equazione

$$\gamma v P_1(v) + \gamma \frac{k_B T}{m} \frac{\partial}{\partial v} P_1(v) = \text{costante}$$

ovvero

$$\frac{\partial}{\partial v} P_1(v) = -\frac{mv}{k_B T} P_1(v)$$

La soluzione dell'equazione di Fokker-Planck stazionaria per il moto browniano è

$$P_1(v) = A e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \quad (4.33)$$

La costante A è determinata dalla normalizzazione, infatti

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} P_1(v) dv = A \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \sqrt{\pi}$$

Scopriamo infine che la soluzione è proprio la *distribuzione di Maxwell* all'equilibrio termodinamico:

$$P_1(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

che ha valor medio nullo e momento del secondo ordine in accordo con il teorema del viriale, cioè:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

Capitolo 5

Appendice

In questa appendice sono raccolti le sezioni e gli esercizi utili alla comprensione ma già trattati in altra sede.

5.1 Moltiplicatori di Lagrange

Sia $f(x_1, \dots, x_N)$ una funzione definita in \mathbb{R}^N e sia Γ una varietà di \mathbb{R}^N con dimensione $N - k$ definita dai vincoli

$$\begin{aligned} g_1(x_1, \dots, x_N) &= 0 \\ &\vdots \\ g_k(x_1, \dots, x_N) &= 0 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Definiamo la funzione di Lagrange F :

$$F(x_1, \dots, x_N, \lambda_1, \dots, \lambda_k) = f(x_1, \dots, x_N) - \lambda_1 g_1(x_1, \dots, x_N) - \dots - \lambda_k g_k(x_1, \dots, x_N)$$

Allora i punti stazionari di F sulla varietà Γ sono definiti da:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial x_i} &= 0 \\ g_i &= 0 \end{aligned} \tag{5.2}$$

dove i coefficienti $\lambda_1, \dots, \lambda_k$ sono detti *moltiplicatori di Lagrange*.

5.2 Metodo della distribuzione più probabile

Abbiamo notato che la forma della distribuzione di Maxwell-Boltzmann è indipendente dall'approccio che si usa nel derivarla e dalla forma dell'interazione molecolare, qualora essa esista. Una derivazione della distribuzione di velocità all'equilibrio è possibile anche senza far conto dell'interazione fra molecole e dei processi d'urto.

Consideriamo una funzione di distribuzione arbitraria di un gas. Una molecola nel gas confinata in una regione finita dello spazio delle fasi di una celletta $\omega = d^3r d^3p$, piccolo per permettere di studiare come variano le funzioni da

una celletta all'altra ma grande per contenere abbastanza particelle. Assegno un numero d'occupazione ad ogni celletta $\{n_i\}$, ossia assegno la funzione di distribuzione ad ogni celletta.

Il numero di atomi in ogni celletta sarà

$$n_i = f(r_i, v_i) \omega$$

Questi numeri di occupazione dovranno soddisfare alle proprietà macroscopiche riassunte nelle seguenti equazioni:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1} n_i &= N \\ \sum_{i=1} n_i \epsilon_i &= E \end{aligned} \quad (5.3)$$

dove ϵ_i è l'energia della i -esima celletta $\epsilon_i = \frac{p_i^2}{2m}$, N il numero totale di particelle ed E l'energia totale del sistema. Ora si devono contare tutte le permutazioni possibili delle particelle escludendo quelle all'interno della stessa celletta perchè in ogni celletta è presente più di una particella. Questo numero rappresenta il volume occupato nello spazio delle fasi dalla funzioni di distribuzione corrispondente ai numeri di occupazione $\{n_i\}$.

$$\Omega\{n_i\} = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!} g_1^{n_1} \dots g_k^{n_k} \quad (5.4)$$

in particolare si introducono i coefficienti g_i che in questa trattazione saranno posti unitari. Prendendo il logaritmo di 5.4 si ottiene:

$$\log \Omega\{n_i\} = \log N! - \sum_{i=1}^k \log n_i! + \sum_{i=1}^k n_i \log g_i + \text{costante} \quad (5.5)$$

Se assumiamo che n_i è un numero intero molto grande, allora grazie all'approssimazione di Stirling¹ otteniamo:

$$\log \Omega\{n_i\} = N \log N - \sum_{i=1}^k n_i \log n_i + \sum_{i=1}^k n_i \log g_i + \text{costante} \quad (5.6)$$

Per ottenere a partire da 5.6 la funzione di distribuzione all'equilibrio si deve sfruttare il calcolo variazionale, poichè 5.6 è sottoposta ai vincoli 5.3 che possono essere scritti nella forma:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1} n_i - N &= 0 \\ \sum_{i=1} n_i \epsilon_i - E &= 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

Si deve quindi cercare il massimo della funzione 5.6 vincolata da 5.7, ossia il massimo di:

$$F := N \log N - \sum_i n_i \log n_i + \sum_i n_i \log g_i - \alpha \sum_i (n_i - N) - \beta \sum_i (\epsilon_i - E) \quad (5.8)$$

¹ $\log n_i! \approx n_i \log n_i - 1$

dove α, β sono i moltiplicatori di Lagrange. Ora il problema vincolato è diventato un problema libero perchè si sono eliminate le correlazioni fra cellette diverse. Minimizzando la 5.8 rispetto a n_i otteniamo:

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} = -\log n_i - 1 + \log g_i - \alpha - \beta \epsilon_i \quad (5.9)$$

ossia la condizione di equilibrio dove è stato posto $g_i \equiv 1$:

$$\bar{n}_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i - 1} \quad (5.10)$$

che fornisce la distribuzione più probabile

$$\bar{f}_i = C e^{-\beta \epsilon_i} \quad (5.11)$$

dove C, β sono parametri da determinare, in particolare si trova che

$$\beta = (k_B T)^{-1}$$

Abbiamo ritrovato la funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann come distribuzione più probabile a partire da argomenti generali. Resta tuttavia la domanda "quale è la frazione di particelle del sistema che rispondono a questa statistica?" ossia, quanto è probabile la distribuzione più probabile rispetto alle altre?

La probabilità di uno stato minoritario rispetto alla distribuzione di equilibrio è fornita da:

$$P\{n_i\} = \frac{\Omega(n_i)}{\sum_i \Omega(n_i)} \quad (5.12)$$

La media d'insieme di n_i è data dalla media pesata su tutti gli stati:

$$\langle n_i \rangle = \frac{\sum_j n_j \Omega(n_j)}{\sum_j \Omega(n_j)} \quad (5.13)$$

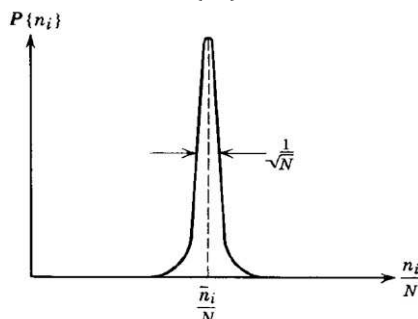
quindi dalla 5.4 risulta:

$$\langle n_i \rangle = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \log \left[\sum_j \Omega(n_j) \right] \quad (5.14)$$

posto $g_i = 1$. Le deviazioni dalla media del valor medio possono essere stimate calcolando $\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2$. Possiamo esprimere $\langle n_i^2 \rangle$ come segue:

$$\begin{aligned} \langle n_i^2 \rangle &= \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega(n_k) \right) / \sum \Omega(n_k) \quad (5.15) \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \underbrace{\frac{1}{\sum \Omega} g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega}_{\langle n_i \rangle} - \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \frac{1}{\sum \Omega} \right) g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle + \frac{1}{(\sum \Omega)^2} \left(g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \sum \Omega \right) \\ &= g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle + \langle n_i \rangle^2 \end{aligned}$$

Figura 5.1: Probabilità per un gas di avere il numero di occupazione $\{n_i\}$. Il numero di occupazione più probabile $\{\bar{n}_i\}$ corrisponde alla distribuzione M-B.



Lo scarto quadratico medio risulta quindi:

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = g_i \frac{\partial}{\partial g_i} \langle n_i \rangle \quad (5.16)$$

ossia se tutte le configurazioni avessero lo stesso peso statistico n_i allora le fluttuazioni sarebbero nulle.

Se si suppone per ipotesi (che andrà verificata) che $\langle n_i \rangle = \bar{n}_i$ allora si ottiene che:

$$\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2 = \bar{n}_i \quad (5.17)$$

Questo tipo di fluttuazioni è detto *normale*. Riscrivendo l'equazione 5.17 si ottiene la relazione importante che descrive la larghezza della curva di distribuzione in figura 5.1:

$$\sqrt{\langle n_i^2 \rangle - \langle n_i \rangle^2} = \sqrt{\langle n_i \rangle} \quad (5.18)$$

La probabilità ha un picco molto alto in $\{n_i\} = \{\bar{n}_i\}$ e la sua larghezza è tale che $P\{n_i\}$ è sostanzialmente ridotta a zero quando n_i/N è diverso da \bar{n}_i/N entro un range di circa $1/\sqrt{N}$.

Il significato della distribuzione di Maxwell-Boltzmann è il seguente: se un gas diluito viene preparato in uno stato iniziale arbitrario ed esiste un'interazione che gli permette di evolvere verso uno stato diverso da quello iniziale allora il gas evolverà sicuramente verso la configurazione di equilibrio di Maxwell-Boltzmann. Questo può essere verificato con il seguente *Gedankenexperiment*.

Si consideri un gas racchiuso in un contenitore cubico a facce perfettamente riflettenti. Supponiamo che inizialmente le molecole siano distribuite arbitrariamente e che le loro velocità siano tutte parallele lungo una certa direzione. Se non esistono interazioni fra esse allora il gas di certo non evolverà verso M-B e rimarrà nello stato iniziale indefinitamente. Per un gas siffatto la termodinamica non è valida. Se esistono invece interazioni, per quanto piccole, attraverso le collisioni il gas raggiungerà la distribuzione d'equilibrio Maxwell-Boltzmann.

5.3 Probabilità delle fluttuazioni spontanee: calcolo teorico

Supponiamo di avere un gas in equilibrio che occupa un volume V ad esempio l'aria in una stanza. Qual'è la probabilità che per effetto delle fluttuazioni spontanee il gas lasci libero uno spazio di volume v all'interno della stanza?

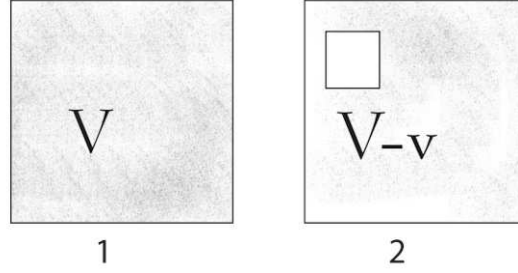


Figura 5.2: Configurazioni di equilibrio 1 e di vuoto spontaneo 2

Bisogna calcolare la probabilità che ha la configurazione 2 in rapporto alla configurazione 1.

Configurazione 1

$$\Omega\{n_i\} = \frac{N!}{n_1! \dots n_k!}$$

Configurazione 2

$$\tilde{\Omega}\{\tilde{n}_i\} = \frac{N!}{\tilde{n}_1! \dots \tilde{n}_k!}$$

La probabilità che si realizzi la configurazione 2 è la seguente:

$$P = \frac{\tilde{\Omega}}{\Omega} = e^{(\log \tilde{\Omega} - \log \Omega)}$$

$$\log \tilde{\Omega} - \log \Omega = \sum n_i \log n_i - \sum \tilde{n}_i \log \tilde{n}_i \quad (5.19)$$

dove $n = f d^3 r d^3 v = f \omega$ differisce da \tilde{n} attraverso il volume V , infatti $\tilde{n}_i = \tilde{f} d^3 d^3 v = \tilde{f} \tilde{\omega}$

$$f = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}; \quad \tilde{f} = \frac{N}{\tilde{V}} \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

In altri termini

$$\frac{\tilde{n}}{n} = \frac{\tilde{f}}{f} = \frac{V}{\tilde{V}} \quad \Leftrightarrow \quad \tilde{f} \tilde{V} = fV$$

Sostituiamo le somme con integrali, allora,

$$\log \tilde{\Omega} - \log \Omega = \int_V d^3 r \int d^3 v f \log f \omega - \int_{\tilde{V}} d^3 r d^3 v \tilde{f} \log \tilde{f} \tilde{\omega}$$

$$\begin{aligned}
&= VA \int d^3v e^{-\beta m/2v^2} \log f\omega - \tilde{V} \tilde{A} \int d^3v e^{-\beta m/2v^2} \log \tilde{f}\omega \quad (5.20) \\
&= \log \frac{\tilde{V}}{V} \int d^3r d^3v f = \left(\log \frac{\tilde{V}}{V} \right) N
\end{aligned}$$

Sappiamo che $\tilde{V} = V - v$ quindi

$$\log \frac{\tilde{V}}{V} = \log(1 - v/V) \approx -\frac{v}{V}$$

quando $v \ll V$. In questo caso troviamo che

$$\log \tilde{\Omega} - \log \Omega = -\frac{v}{V} N$$

che mettendolo nella probabilità fornisce

$$P = e^{-\frac{v}{V} N}$$

Calcolando questa probabilità con i dati tipici relativi al volume di una stanza e di densità dell'aria di 10^{19} particelle per cm^3 si trova che

$$P = e^{-10^{19}} \approx 10^{-76}$$

se supponiamo che questa fluttuazione duri un secondo per essere vista allora si deve aspettare in media circa 10^{59} volte la vita dell'universo per osservare tale fenomeno. Con questo breve calcolo è semplice capire l'irreversibilità dei fenomeni fisici naturali.

5.4 Integrali comodi

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-\lambda x^2) dx &= \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2n+1}}} \frac{(2n-1)!!}{2^n} \\
\int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n+1} \exp(-\lambda x^2) dx &= \frac{n!}{2\lambda^{n+1}} \\
\int_0^{+\infty} x^n \exp(-\lambda x) dx &= \frac{n!}{\lambda^{n+1}}
\end{aligned}$$

Bibliografia

1. K.Huang - Statistical Mechanics 2ed, Wiley Interscience(1987)
2. M.Toller - Istituzioni di fisica teorica, appunti dal corso
3. D.Chandler - Introduction To Modern Statistical Mechanics Oxford University Press (1987)