

FONDAMENTI DI TEORIA CINETICA E DI MECCANICA STATISTICA

(EMERGENZA DELLA TERMODINAMICA MACROSCOPICA DALLA MECCANICA CLASSICA MICROSCOPICA
GRAZIE ALLE IPOTESI DI CAOS MOLECOLARE E ALL'USO DELLA PROBABILITÀ)

DEFINIZIONE DI SISTEMI IN EQUILIBRIO E IN NON-EQUILIBRIO

ENTROPIA E FRECCIA DEL TEMPO

IL MODELLO FISICO

Immaginiamo un gas monoatomico in condizioni standard¹ composto da circa $N=10^{22}$ particelle di massa $m=10^{-26}$ kg e prive di struttura interna, le quali hanno velocità "v" variabili nel tempo e occupano un volume $V=1\text{dm}^3$. Il sistema è isolato e dunque la sua energia totale "E" – detta anche energia interna – si conserva.

In che modo possono cambiare le velocità delle particelle nel loro incessante *moto disordinato*² di agitazione termica? Le particelle sono sfere rigide di diametro $d=10^{-9}$ m piccolissimo e interagiscono tra loro solo con collisioni binarie elastiche, per cui la quantità di moto e l'energia cinetica del sistema di due particelle si conservano prima e dopo l'urto.

Quali forze agiscono? Le uniche forze in gioco³ sono impulsive – agiscono cioè in tempi brevissimi – e sono associate alle collisioni; ogni particella tra un urto e l'altro prosegue di moto rettilineo uniforme secondo le leggi della meccanica:

$$\vec{F}_{tot} = 0 \quad \text{se e solo se} \quad \vec{v} = \text{costante} \quad \text{e} \quad \vec{F} = m\vec{a} \quad \text{e} \quad \vec{F}_{12} = -\vec{F}_{21}$$

Come si calcola l'energia totale del sistema? Non avendo considerato interazione tra le particelle di tipo attrattivo-repulsivo non abbiamo energia potenziale e dunque l'unico contributo è dato dall'energia cinetica di ogni singola particella:

$$E = K_1 + K_2 + \dots + K_N = \frac{1}{2}mv_1^2 + \frac{1}{2}mv_2^2 + \dots + \frac{1}{2}mv_N^2$$

Ma come facciamo a seguire il moto di tutte queste particelle? Ci aiuteremo con simulazioni al computer e con l'uso della probabilità. Consideriamo il caso approssimato che tutte le particelle siano puntiformi e ferme, tranne una sola particella che ha un diametro "d" e si muove con velocità media:

$$\langle v \rangle = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_N}{N}$$

Se ora chiamiamo "λ" il cammino libero medio – inteso come la distanza media che una particella del gas percorre tra due urti, grandezza introdotta da **Clausius** del 1857 – possiamo calcolare il volume spazzato dalla particella $V_{spazzato} = nd^2\lambda$. Siccome vi è una sola particella in quel volume abbiamo la seguente proporzione $1 : V_{spazzato} = N : V$ da cui otteniamo la formula (abbiamo aggiunto il fattore radice di 2 dovuto alle approssimazioni fatte):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 N/V}$$

Notiamo che il cammino libero medio dipende dal diametro di ogni particella e dal numero di particelle per unità di volume N/V . Nel nostro caso abbiamo un gas molto rarefatto con $\lambda=10^{-5}$ m circa, un valore di distanza diecimila volte maggiore in rapporto al diametro di particella.

Possiamo stimare il tempo medio tra due urti? Se ipotizziamo⁴ una velocità media di 1000 m/s allora abbiamo un intervallo di tempo piccolissimo, con in media cento milioni di urti al secondo, dall'inverso della formula:

$$\tau = \lambda / \langle v \rangle$$

-
- Una mole di gas perfetto a pressione 100kPa e temperatura 0°C occupa $V=22,414\text{dm}^3$. Dagli studi di **Avogadro** del 1811 e dalla costante omonima (1909) $N_A=6,022 \cdot 10^{23}\text{mol}^{-1}$ sappiamo che in una mole di gas abbiamo N_A particelle.
 - Le ipotesi di disordine molecolare saranno ampiamente discusse in seguito.
 - Si potrebbero considerare anche la forza peso che agisce su ogni particella, oppure le collisioni con le pareti, ma per ora tralasciamo questi fenomeni per comprendere appieno il ruolo degli urti che avvengono tra coppie di particelle.
 - Vedremo a breve come stimare tre tipologie di velocità di singola particella, a partire da misure macroscopiche.

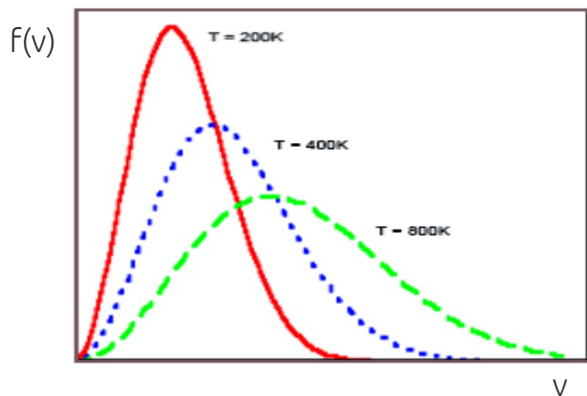
ALL'EQUILIBRIO

Possiamo definire la temperatura del gas a partire da questo approccio microscopico? **Maxwell** nel 1859 ha costruito una distribuzione di velocità - cioè una funzione "f(v)" - che definisce⁵ lo stato di equilibrio del sistema di particelle e in particolare la sua temperatura "T", misurabile sperimentalmente con un termometro (il quale in tal caso si trova in equilibrio e ha lo stesso valore di temperatura del sistema).

Questa distribuzione

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

(con $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23}$ J/K costante che analizzeremo in seguito) ci dice quante particelle del gas hanno velocità compresa tra "v" e "v+dv" ed ha il seguente grafico:



Osservazioni:

- se il nostro gas si trova a 27°C, cioè 300K, ci sono circa $N \cdot f(v)dv = 10^{17}$ particelle con velocità comprese tra 100m/s e 101m/s;
- possiamo interpretare $f(v)dv$ come la probabilità di incontrare una particella con velocità compresa tra v e v+dv, se scegliamo a caso una particella del gas; per questo motivo l'area compresa tra il grafico e l'asse orizzontale ha valore 1 (probabilità dell'evento certo);
- la coda della distribuzione, pur presentando una percentuale decisamente minore di particelle rispetto alla percentuale di quelle che si trovano nella parte centrale della distribuzione, contiene particelle con velocità molto elevate;

- la velocità media e la velocità più probabile valgono circa 1028m/s e 910m/s a 300K, infatti abbiamo⁶

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad \text{e} \quad v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

- in base alle formule precedenti (e al grafico) se aumentiamo la temperatura la distribuzione si schiaccia e si allarga, per cui ci sono meno particelle che hanno la stessa velocità;
- in base alle formule precedenti se sostituiamo il gas con particelle a massa minore avremo una distribuzione più schiacciata e allargata.

Un ulteriore ingrediente essenziale per collegare la meccanica microscopica con la termodinamica macroscopica risulta essere il **teorema di equipartizione dell'energia**, che afferma che in un sistema fisico all'equilibrio alla temperatura T a ogni *grado di libertà* è associata una *energia media per particella* pari a $(1/2)k_B T$. Nel nostro modello ogni particella ha tre gradi di libertà - le sue componenti della velocità sono (v_x, v_y, v_z) - per cui l'energia media per particella e l'energia totale⁷ valgono

$$\langle K \rangle = \frac{K_1 + K_2 + \dots + K_N}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{e} \quad E = N \cdot \langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

Quindi a 300K abbiamo in totale 62,1J e per particella mediamente $6,21 \cdot 10^{-21}$ J. Un'altra misura indiretta di una grandezza microscopica ricavabile dalla misura della temperatura è quella della velocità quadratica media (1114m/s circa), infatti con pochi calcoli otteniamo⁸

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

5 Per avere una definizione certa di stato di equilibrio la funzione di distribuzione deve esistere ed essere l'unica possibile. Quindi fissato il volume V, il numero di particelle N e la temperatura T dobbiamo avere per il gas perfetto un determinato valore di pressione p, e non altri, in accordo con quanto abbiamo studiato in termodinamica. Come vedremo riusciremo pienamente a soddisfare tale richiesta.

6 L'anno prossimo avrai gli strumenti per calcolare la velocità media e la velocità più probabile, grazie allo studio degli integrali, delle derivate e dei massimi e minimi di una funzione.

7 Osserviamo con attenzione come l'energia totale (o interna), fissato N, dipenda dalla sola temperatura.

8 La media dei quadrati delle velocità sarebbe $(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2) / N$ e dunque la velocità quadratica media è la radice di tale valore. Inoltre confrontando le definizioni abbiamo $\langle K \rangle = (1/2) m v_{qm}^2$ da cui si ricava il legame con T.

Se ora infine consideriamo gli urti delle particelle con le pareti possiamo interpretare la pressione “p” del gas come un effetto di tale fenomeno. Definendo “ F_{parete} ” la forza esercitata dalle particelle su una parete di area $A=1\text{dm}^2$ esprimiamo la pressione in questo modo

$$p = \frac{F_{\text{parete}}}{A} = \frac{1}{A} \cdot \frac{(\text{quantità di moto trasferita da una particella}) \cdot (\text{numero di urti nel tempo } \Delta t)}{\Delta t}$$

ottenendo con opportuni calcoli⁹

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{N}{V} \langle K \rangle$$

Se ora mettiamo assieme tutti questi ingredienti otteniamo all'equilibrio la ben nota equazione di stato che abbiamo costruito nell'unità di apprendimento di termologia¹⁰

$$p \cdot V = N \cdot k_B \cdot T \quad \text{oppure} \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

con “n” numero di moli (per noi $n=1\text{mol}$) e $k_B = R/N_A$ con “R” la costante dei gas perfetti.

Abbiamo quindi collegato – con un ponte impastato di leggi deterministiche, ipotesi di disordine molecolare e uso della probabilità – la meccanica microscopica e la termodinamica macroscopica.

IPOTESI DI EQUILIBRIO LOCALE. Prendiamo ora il volume di gas e suddividiamolo in due parti uguali. Ipotizzando che il sistema abbia densità costante in tutti i suoi punti¹¹ avremo allora “N/2” particelle in una parte e altrettante nell'altra parte. Se isoliamo questi due sottosistemi e li poniamo all'equilibrio entrambi, ma con temperature differenti $T_2 > T_1$ non avremo una situazione di equilibrio globale del gas, ma solo localmente. Infatti due distribuzioni di Maxwell permetteranno di descrivere le velocità delle particelle.

Se lasciamo liberamente interagire i due sottosistemi, cosa succederà? In base all'esperienza possiamo dire che raggiungeranno l'equilibrio finale a temperatura T_{eq} . Ma come? Attraverso ulteriori stati intermedi di equilibrio locale di loro sottosistemi – considerando dunque *trasformazioni quasistatiche* – oppure attraverso stati intermedi che non presentano pressioni e temperature ben definite¹², dunque *stati di non-equilibrio*?

In questo paragrafo consideriamo sempre valide le ipotesi di equilibrio locale, per cui possiamo suddividere a piacere il decimetro cubo di gas in sottosistemi – ad esempio 1000 cubetti da 1cm^3 oppure un milione di cubetti da 1mm^3 , ognuno all'equilibrio e con la sua distribuzione di Maxwell – e costruire una distribuzione delle temperature nello spazio e nel tempo $T(\vec{r}, t)$ avendo considerato il vettore posizione \vec{r} nello spazio tridimensionale. All'interno del gas avremo dunque gradienti di temperatura che causeranno – in base alla legge di propagazione del calore di Fourier vista nell'unità di apprendimento di termologia – flussi di calore. Tuttavia siccome nel nostro modello il sistema è isolato questi flussi di calore tenderanno a diminuire nel tempo i gradienti di temperatura, fino al raggiungimento dell'equilibrio finale.

Abbiamo ora davanti a noi due strade: 1) approfondire questo approccio macroscopico modificando le condizioni al contorno e studiando *stati stazionari* di “non-equilibrio” sotto ipotesi di equilibrio locale, **definendo l'entropia termodinamica**, inizialmente introdotta da Clausius, in base ai contributi di produzione di entropia e di flusso di entropia e formulando dunque una appropriata freccia del tempo in uno schema interamente macroscopico, ancorata o meno alle formulazioni di Kelvin e Clausius del **secondo principio della termodinamica**. Amplieremo dunque il lavoro fatto nell'*unità di apprendimento di termodinamica dell'equilibrio* e ci addentereremo in quella del non-equilibrio, nel regime dei sistemi vicini all'equilibrio e nella definizione di flussi e forze generalizzate, magari aspirando a comprendere il *teorema di minima produzione di entropia*. Oppure 2) andare alla scoperta del lavoro di Boltzmann e dei fondamenti della freccia del tempo. Seguiremo questa seconda strada.

9 In tutti i libri di testo troviamo questa trattazione. In particolare si sceglie la direzione “x” perpendicolare a una parete e si trova “ $2mv_x$ ” la quantità di moto trasferita, “ $(1/2)(N/V)v_x \Delta t A$ ” il numero di urti nel tempo fissato e infine considerando $\langle K_x \rangle = (1/3) \langle K \rangle$ otteniamo la formula finale.

10 Vedi leggi dei gas di Boyle, di Gay-Lussac, di Charles, di Avogadro.

11 Con questa forte condizione ci soffermeremo sulla conduzione del calore trascurando ogni fenomeno di diffusione di materia: la densità di particelle nello spazio mantiene sempre lo stesso valore N/V .

12 La termalizzazione di un gas perfetto dal moto disordinato delle sue particelle o lo studio del suo comportamento sotto ipotesi di equilibrio locale ci pongono di fronte ad un bivio: quale approccio alla teoria cinetica scegliere? Studiare il regime idrodinamico e vedere il gas come un sistema continuo (arrivando a definire un sottosistema “praticamente” come un punto materiale), in un approccio di termodinamica del non-equilibrio, oppure considerare la natura discreta del gas e studiare una distribuzione delle velocità che non sia sempre quella di Maxwell, secondo un programma che sia di fondamento per la meccanica statistica del non-equilibrio?