

1 Meccanica Statistica Introduzione
 L'energia interna estensiva per un gas
 perfetto è calcolabile sommando le energie

Cinetiche

thermo $\cup$ $\stackrel{?}{=}$ $E_c = \sum_i^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i)^2$ meca
 Termodinamica

queste due sembrano una media sulle particelle

$E_c = N \left(\frac{1}{N} \sum_i^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i)^2 \right)$ media sulle particelle

il teorema del viriale ci garantisce che
 le fluttuazioni di queste medie sono piccole

ma $\epsilon_i = \frac{1}{2} m v_i^2$ l'energia di una sola particella

$E_c = N \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i$ $\frac{E_c}{N} = \frac{1}{N} \sum_i \epsilon_i = \epsilon$ energia media per particella

$\langle \epsilon^2 \rangle - \langle \epsilon \rangle^2$ ma che cosa è $\langle (\dots) \rangle$ (?)

$\Rightarrow$ ipotesi statistica devo poter calcolare la
 distribuzione delle velocità
 all'equilibrio

in fatti E_c a priori dipende dal tempo!

Una funzione di distribuzione è specifica
mettendo un numero di campioni N
per la medesima variabile casuale

In MS si considerano M repliche del
sistema p.es. dando M dati indipendenti
questo è un ensemble statistico

$\langle (\dots) \rangle$ è la media sull'ensemble

per esempio

$$\langle \epsilon_i \rangle = \int d^3v \underbrace{f(v)}_{\substack{\text{funzione di distribuzione} \\ \text{delle velocità}}} \underbrace{\frac{1}{2} m v^2}_{\substack{\uparrow \\ \text{indip da } i}}$$

All'equilibrio per un gas perfetto ma anche no!
classico è la distribuzione di Maxwell

$$f(\vec{v}) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v^2}}{\left(\sqrt{k_B T / m} \right)^3}$$

Le velocità delle particelle sono correlate fra
loro e sono indipendenti su diverse
componenti

$$f(\vec{v}) = f(v_x) g(v_y) g(v_z) \quad g(v_x) = \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} v_x^2}}{\sqrt{k_B T / m}}$$

Il teorema del cubo cubole ci garantisce che
 se E_c o E sono indep del tempo e
 le velocità sono indipendenti allora

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \overbrace{(\overbrace{E})}^{\text{valori medio}} = \underbrace{\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle}_{\text{valore d'aspettazione}}$$

e le fluttuazioni di E sono nulle

Le quantità intensive possono allora calcolarsi

Così

$$W = \sum_i W_i \quad \text{se ho } N \text{ componenti}$$

$$= N \underbrace{\left(\frac{1}{N} \sum_i W_i \right)}_{\substack{\text{media} \\ \text{sulle} \\ \text{parti}}} \rightarrow \text{valore d'aspettazione}$$

La MS vuole calcolare i

- Valore d'aspettazione di osservabili
 microscopici (es velocità delle

particelle



associando a queste
 termodinamiche

!!! ma non solo

L'interpretazione atomistica di Boltzmann
 da una spiegazione "microscopica" per
 l'entropia

$$S = k_B \ln W$$

$W =$ # stati microscopici
 corrispondenti ad uno
 stato d'equilibrio
 termodinamico caratterizzato
 dalle variabili E, V, N
 $\uparrow$
 U

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Assumendo quale definizione di entropia si può
 vedere che una trasformazione irreversibile
 corrisponde ad un aumento di W

Spontaneamente passa da uno stato
 termodinamico A ad uno stato B

$$\text{se } W(B) > W(A)$$

Attraverso l'ipotesi di egual probabilità a priori
 per ogni stato di un sistema isolato
 posso

a) Calcolare S

b) dimostrare che $\Delta S \geq 0 = 0$ solo rev

Breve nota sull'ergodicità
 Ci sono altre maniere di considerare nel caso
 volessi interpretare i risultati di un esperimento
 abbiamo visto finora

media sui gradi
 di libertà
 del sistema
 (es. particelle)

esempio $\frac{1}{N} \sum_i^N \frac{1}{2} m v_i^2$

media su una
 distribuzione (ensemble)

o meglio valore
 d'aspettanza

esempio $\int d^3\vec{v} f(\vec{v}) \frac{1}{2} m \vec{v}^2$

possiamo considerare le medie temporali poiché
 p.es. la velocità delle particelle dip. da t

$\vec{V}_i(t) \leftarrow$ eq di Hamilton $\begin{cases} \dot{q}_i = \vec{P}_i / m \\ \dot{\vec{P}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \end{cases}$

per un sistema isolato

dire in generale

$E_c = \sum_i^N \frac{1}{2} m |\vec{V}_i(t)|^2$ dip. da t e quindi

poss. media

$\overline{(E_c)}_T = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt E_c(t)$ media temporale
 $\uparrow$
 media su una finestra temporale T

definire l'ergodicità di un sistema
assumendo che

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t)$$

↑
generico
quantità

Ha indip. dallo
stato iniziale
del sistema
Ha indip. da t_0

è sia uguale al valore asintotico sull'ensemble

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \overline{(A)}_T = \int dx \, p(x) A(x)$$

↑
variabile
microscopica

← funzione della
variabile
microscopica

distribuzione
della variabile
microscopica

Un ensemble è generalmente definito
dando la distribuzione statistica delle
variabili microscopiche all'equilibrio
(indip. tempo)