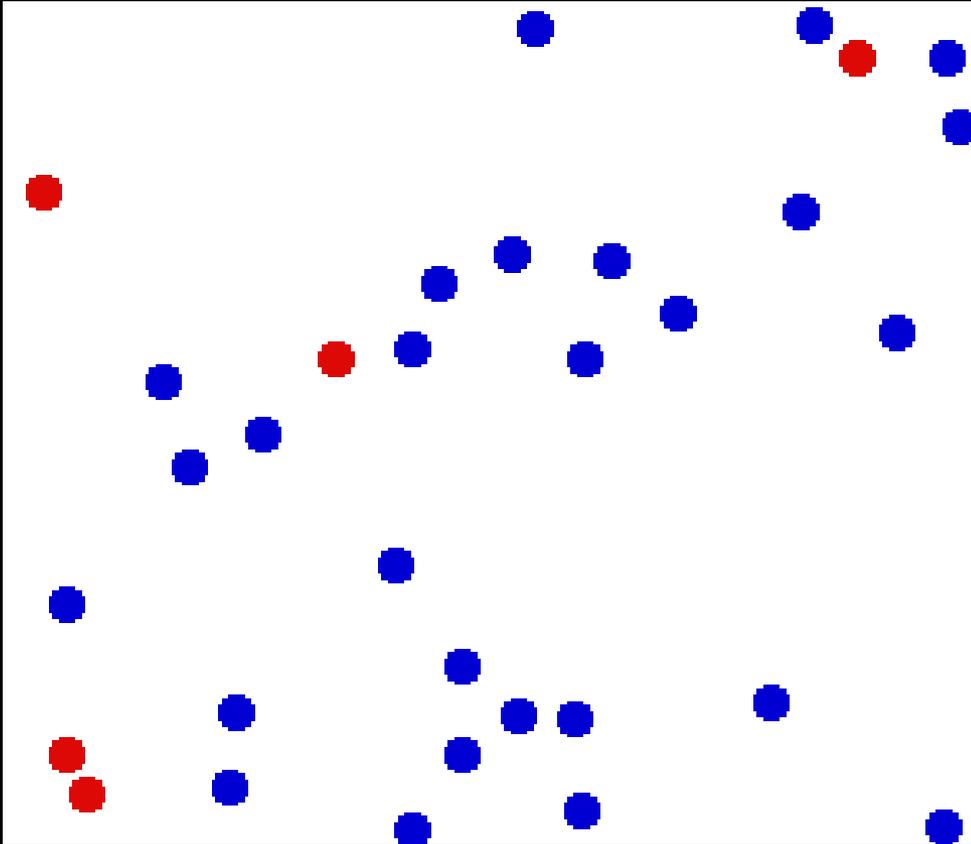


# Matematica e ... Fisica



## I modelli della teoria cinetica dei gas

Filippo Martelli

Dipartimento di Scienze Pure  
e Applicate  
Università di Urbino

# La matematica è il linguaggio della fisica

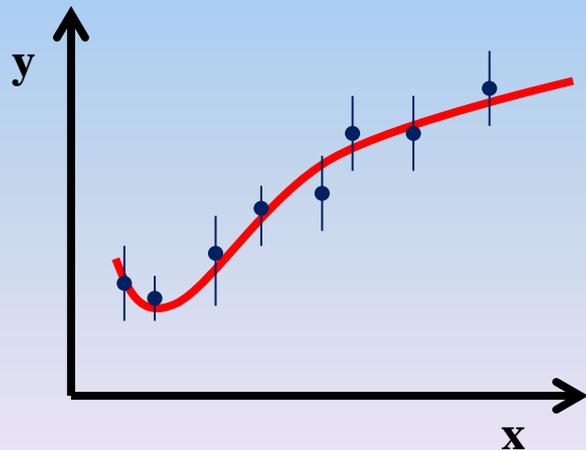
Scienza sperimentale



**ESPERIMENTO**

Grandezze fisiche (es. lunghezza, massa, tempo, temperatura, ...)

**Misura**



$y(x)$

Legge fisica

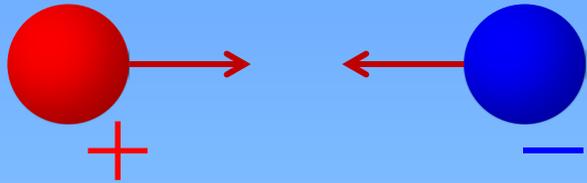
Legge fisica

Legge fisica



**T  
E  
O  
R  
I  
A**

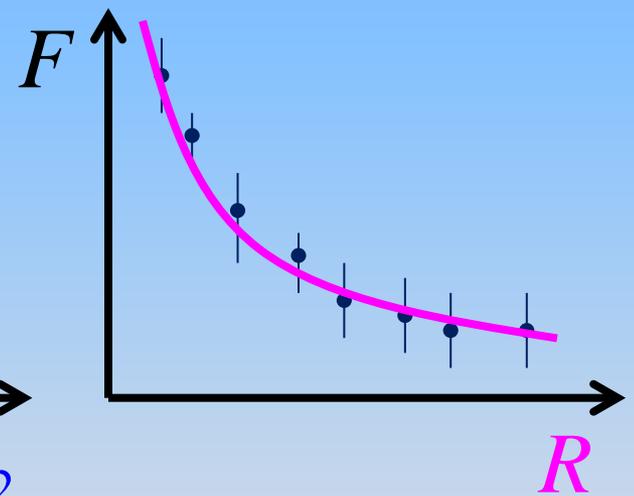
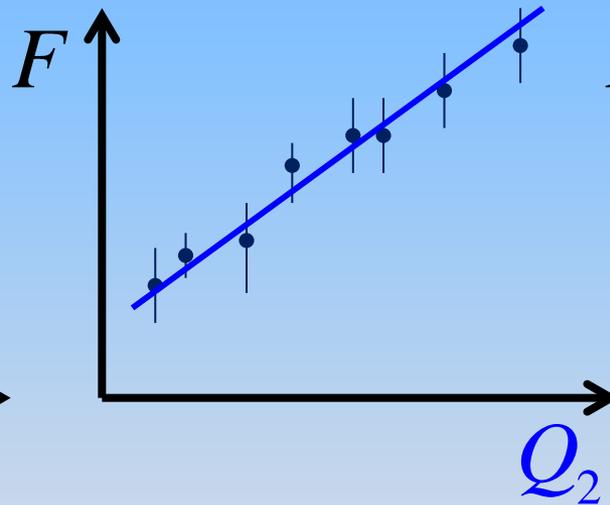
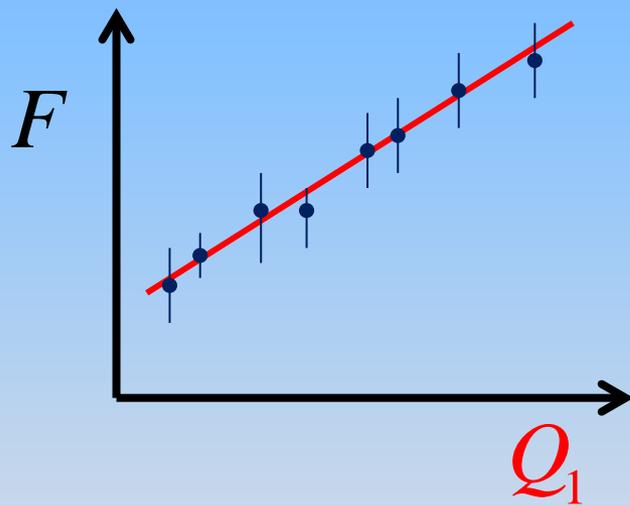
# Esempio



$$F \propto Q_1$$

$$F \propto Q_2$$

$$F \propto \frac{1}{R^2}$$



$$\vec{F} = k \frac{Q_1 Q_2}{R^2} \hat{r}$$

**Legge di Coulomb**

# I modelli

Termodinamica  
**LEGGI**  
mica



Modello cinetico  
del gas ideale

**TEORIA**



# Un po' di termodinamica ...

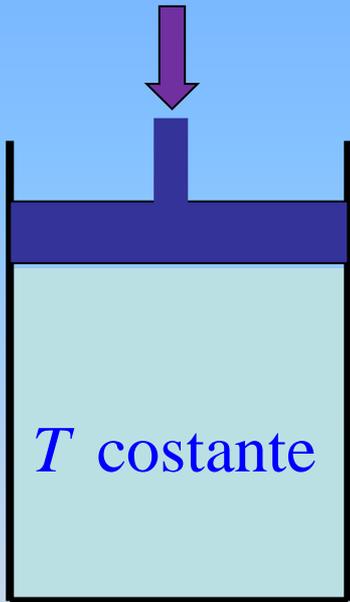
Gas ideale

Le molecole non interagiscono

Le molecole sono puntiformi



Gas rarefatto



$$p = \frac{F}{S} \propto \frac{1}{V}$$

$$pV = \text{costante} \quad \text{Boyle}$$

$$V \propto T$$

Dilatazione termica

$$pV \propto T$$

$$1 \text{ mol } T = 273.15 \text{ K}$$

$$\rightarrow V = 22.4 \text{ litri}$$

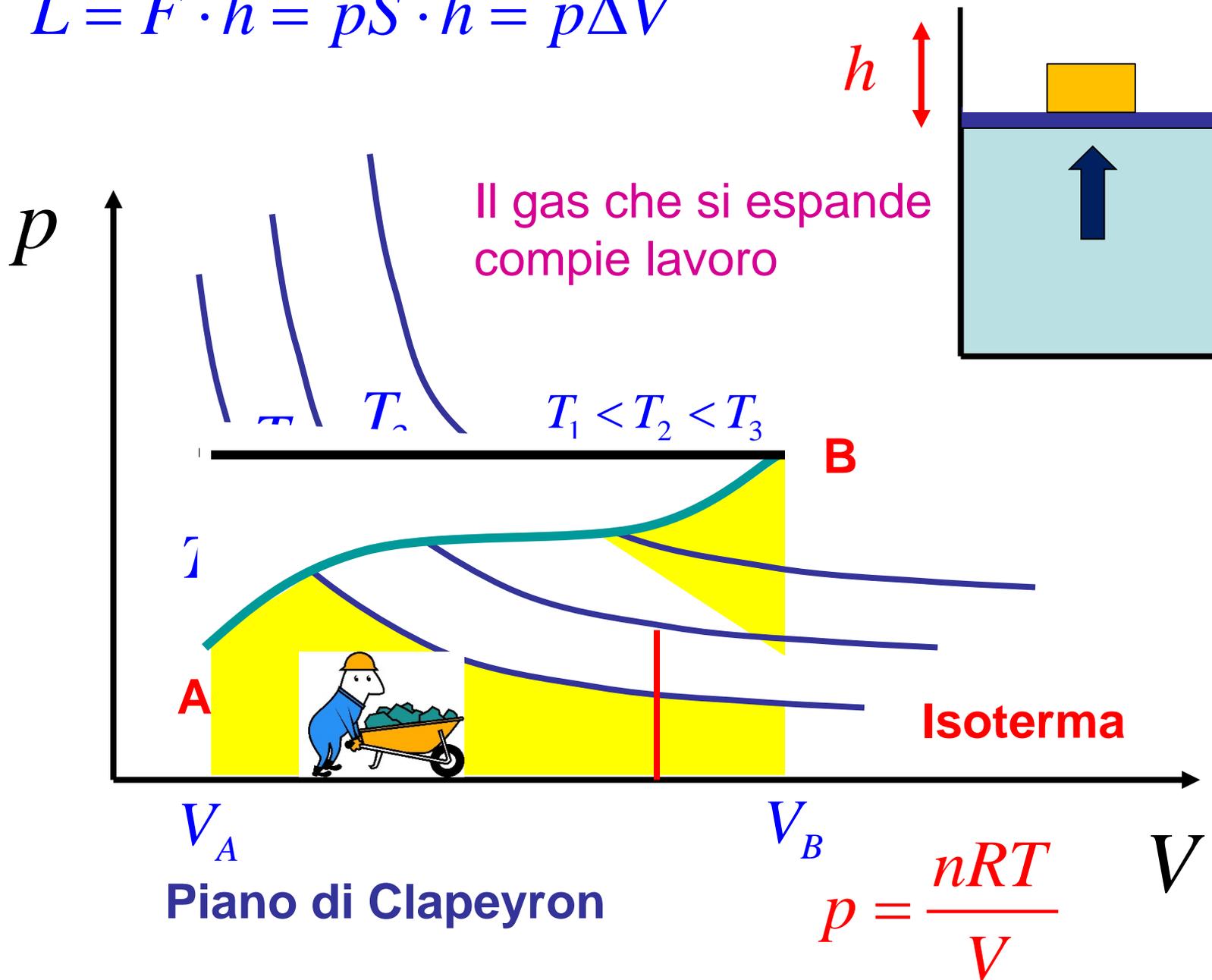
$$pV \propto nT$$

$$pV = nRT$$

Equazione di stato  
dei gas ideali

$$R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

$$L = F \cdot h = pS \cdot h = p\Delta V$$



Energia potenziale  $E_{pot} = mgh$

Dove è finita l'energia cinetica ?

Le forze conservative  
conservano l'energia meccanica



Energia cinetica  $E_{cin} = \frac{1}{2}mv^2$



# Funziona sempre ?

L'attrito è una forza dissipativa  
e non si conserva l'energia meccanica

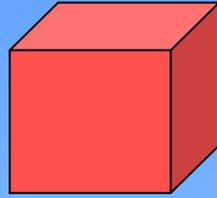
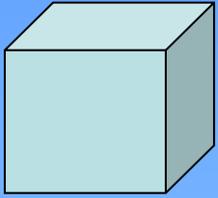
Che brutta cosa !!!!!



Energia cinetica

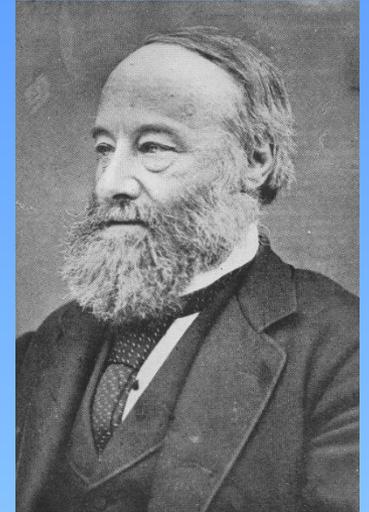


Non c'è  
Energia potenziale

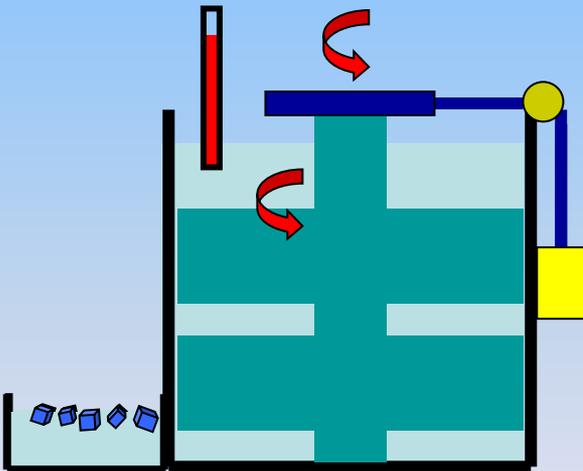


$$Q = mc(T_f - T_i)$$

Q si misura in calorie  
1 cal porta 1g H<sub>2</sub>O  
da 14.5 a 15.5 °C



James Prescott Joule  
1818 - 1889



$$L_1 \quad Q_1$$

$$L_2 \quad Q_2$$

$$L_3 \quad Q_3$$

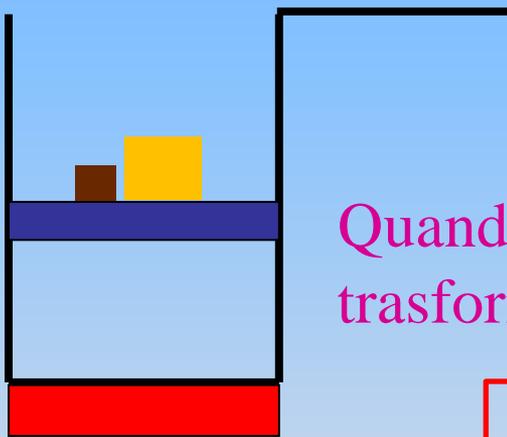
...

$$\frac{Q(\text{cal})}{L(\text{J})} = 4.186$$

Il lavoro compiuto su un sistema  
da una forza dissipativa equivale  
al calore che bisogna prelevare  
per riportarlo allo stato iniziale

# Conseguenze

Calore e lavoro sono due forme diverse di energia  
E' possibile trasformare calore in lavoro meccanico  
(e viceversa)



Calore

Macchina  
Termica

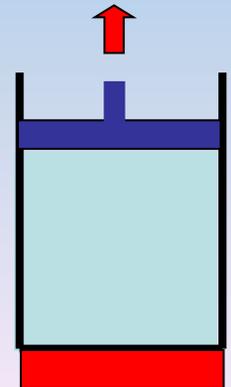
Lavoro



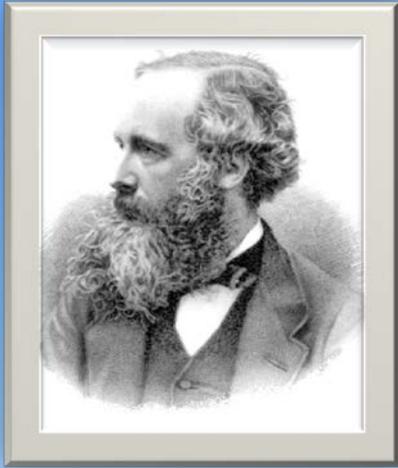
Quando il calore fornito non viene interamente trasformato in lavoro si accumula energia interna nel gas

$$E_{fin} - E_{in} = \Delta E = Q - L$$

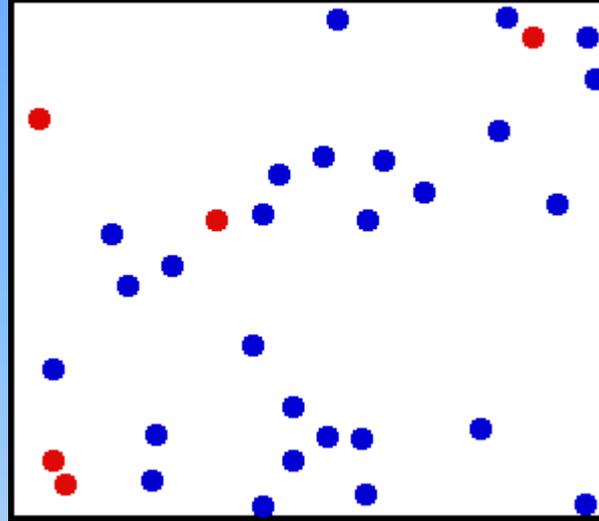
D'accordo !  
Ma questa energia cos'è ???



# Modello cinetico di un gas ideale



James Clerk Maxwell  
1831 -1879

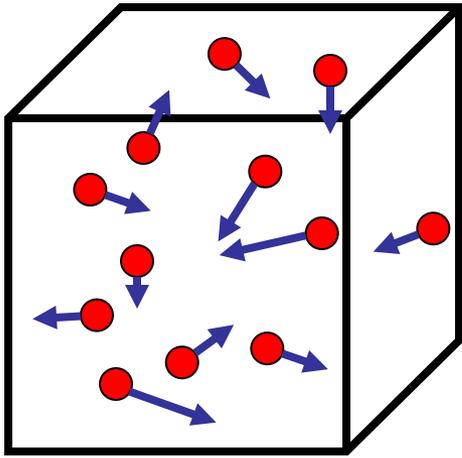


Ludwig Boltzmann  
1844 -1906

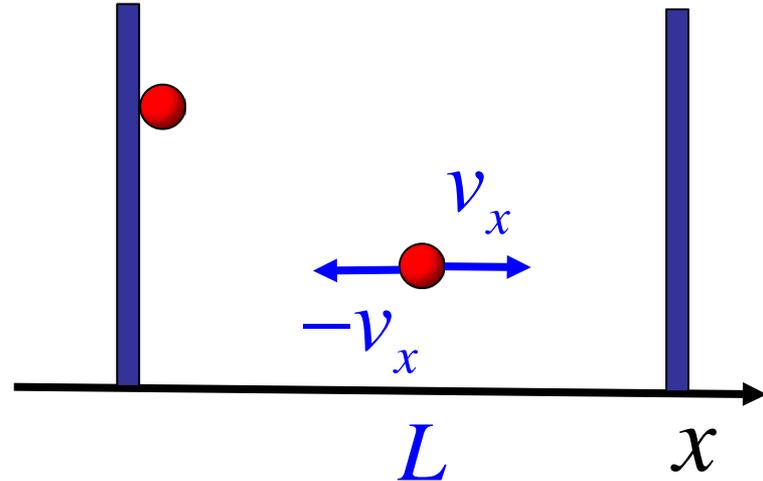
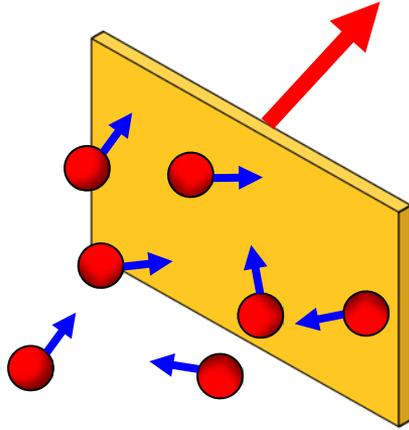
Ostwald (1895): «L'asserzione che tutti i fenomeni naturali sono in ultima analisi riducibili a fenomeni meccanici non può neppure essere presa in considerazione come utile ipotesi di lavoro: è semplicemente sbagliata» [W. Ostwald, *Rev. Gén. Sci.* 6, 956 (1895)]

Mach (1910): «Non sarebbe confacente alla scienza fisica il considerare gli strumenti mutevoli ed economici da essa stessa creati, quali le molecole e gli atomi, alla stregua di realtà sottostanti ai fenomeni [...] l'atomo deve restare uno strumento [...] come la funzione della matematica»

[E. Mach, *Popular Scientific Lectures*, p. 207, Open Court, Chicago, 1910]



$L$



$$F_x = ma_x = m \frac{\Delta v_x}{\Delta t} = m \frac{v_x - (-v_x)}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t} \quad 2L = v_x \Delta t$$

tra un urto e l'altro

$$F_x = \frac{2mv_x^2}{2L} = \frac{mv_x^2}{L}$$

$$p = \frac{F_{x1} + F_{x2} + \dots}{S} = \frac{\sum_{i=1}^N F_{xi}}{S} = \frac{\sum_{i=1}^N mv_{xi}^2}{SL}$$

Approssimo la  $v$  di ogni molecola con la velocità media

$$v_{xi}^2 \approx \bar{v}_x^2$$



$$p = \frac{\sum_{i=1}^N mv_{xi}^2}{SL} = \frac{m\bar{v}_x^2 + m\bar{v}_x^2 + \dots}{V} = \frac{nN_A m\bar{v}_x^2}{V}$$

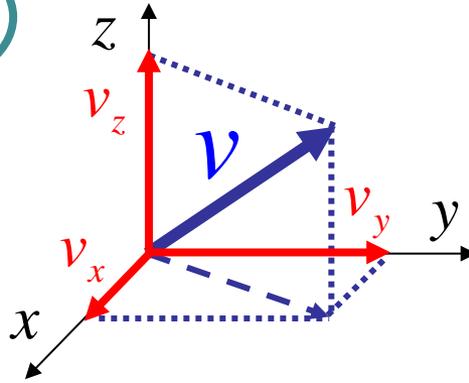
$N$  Avogadro  $6.022 \times 10^{23}$

$$pV = nN_A m\bar{v}_x^2$$

## Termodinamica

$$pV = nRT$$

E le altre direzioni ?



## Modello cinetico

$$pV = nN_A m \bar{v}_x^2$$

$$\bar{v}^2 = \bar{v}_x^2 + \bar{v}_y^2 + \bar{v}_z^2$$

Non c'è ragione per prediligere una direzione

$$\bar{v}_x^2 \square \bar{v}_y^2 \square \bar{v}_z^2 \quad \bar{v}^2 \square 3\bar{v}_x^2$$

$$pV = nN_A m \frac{\bar{v}^2}{3}$$

$$nRT = nN_A m \frac{\bar{v}^2}{3}$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Costante di Boltzmann

$$3kT = m\bar{v}^2$$

$$\bar{E}_{cin} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$



$$E_{int} = \frac{3}{2} RT$$

1 mol

# Cosa abbiamo imparato?

$$\bar{E}_{cin} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$$

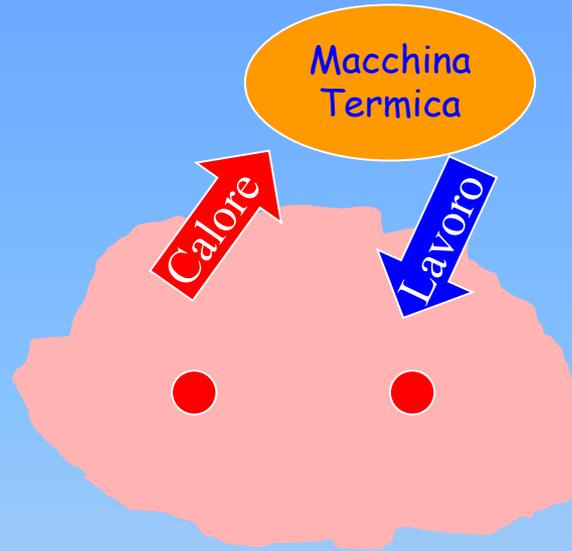
La temperatura misura l'energia media delle molecole.

Le molecole di un oggetto caldo si muovono più velocemente di quelle di un oggetto più freddo.

Se mettiamo in contatto i due corpi, gli urti tra le molecole trasferiranno parte dell'energia cinetica delle molecole più veloci (calde) a quelle più lente (fredde).

Questo flusso di energia è quello che a livello macroscopico chiamiamo calore.

# Ma c'è un altro mistero...

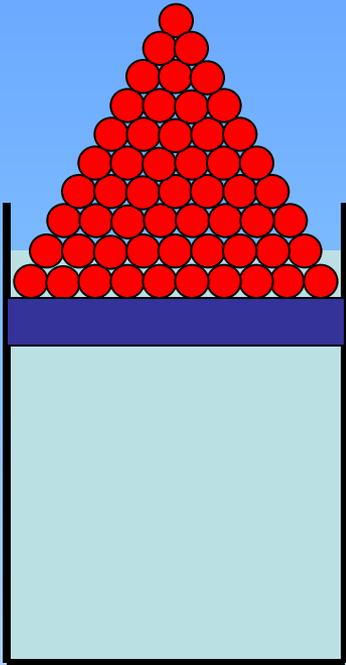


**NON FUNZIONA !!!!**



**2° principio della termodinamica:  
non è possibile trasformare interamente  
in lavoro meccanico il calore assorbito da  
una sorgente termica.**

# C'è anche di peggio...



Processi reversibili



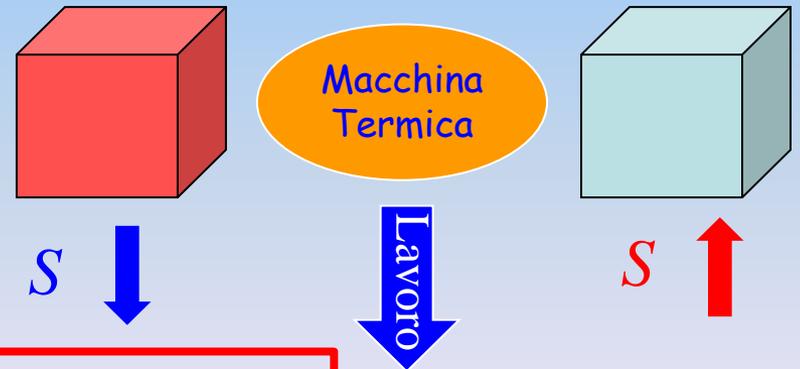
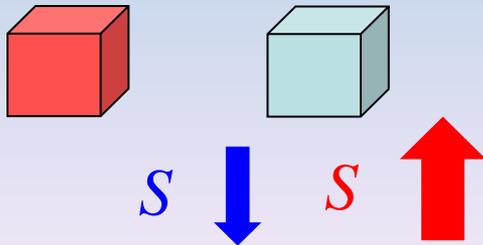
Processi irreversibili

In natura avvengono in pratica solo processi irreversibili



$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

Variazione di entropia



In un sistema isolato i processi irreversibili portano sempre ad un aumento di entropia

# Raffiniamo il modello

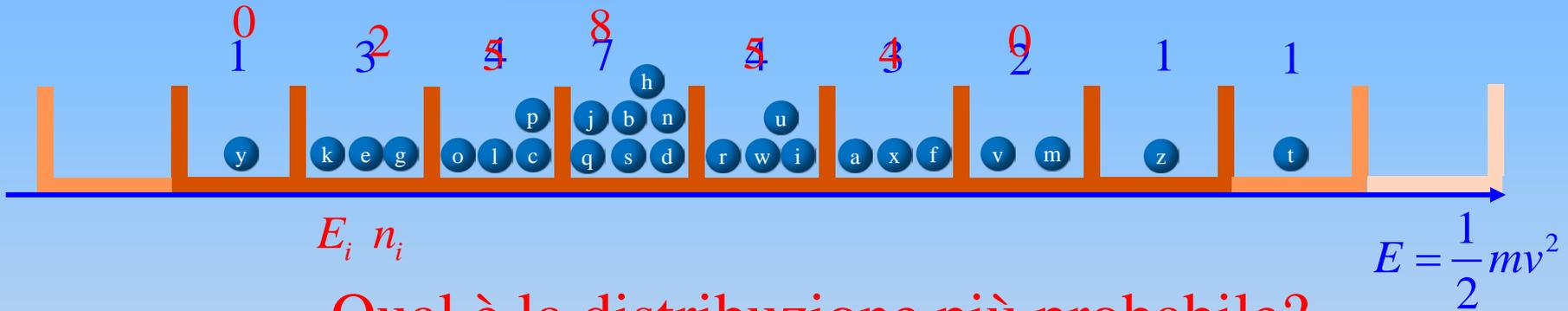
$v_{xi}^2 \square \bar{v}_x^2$  ???



$$\sum_{i=1}^k n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^k n_i E_i = E$$

Ci sono tanti modi di soddisfare questi vincoli

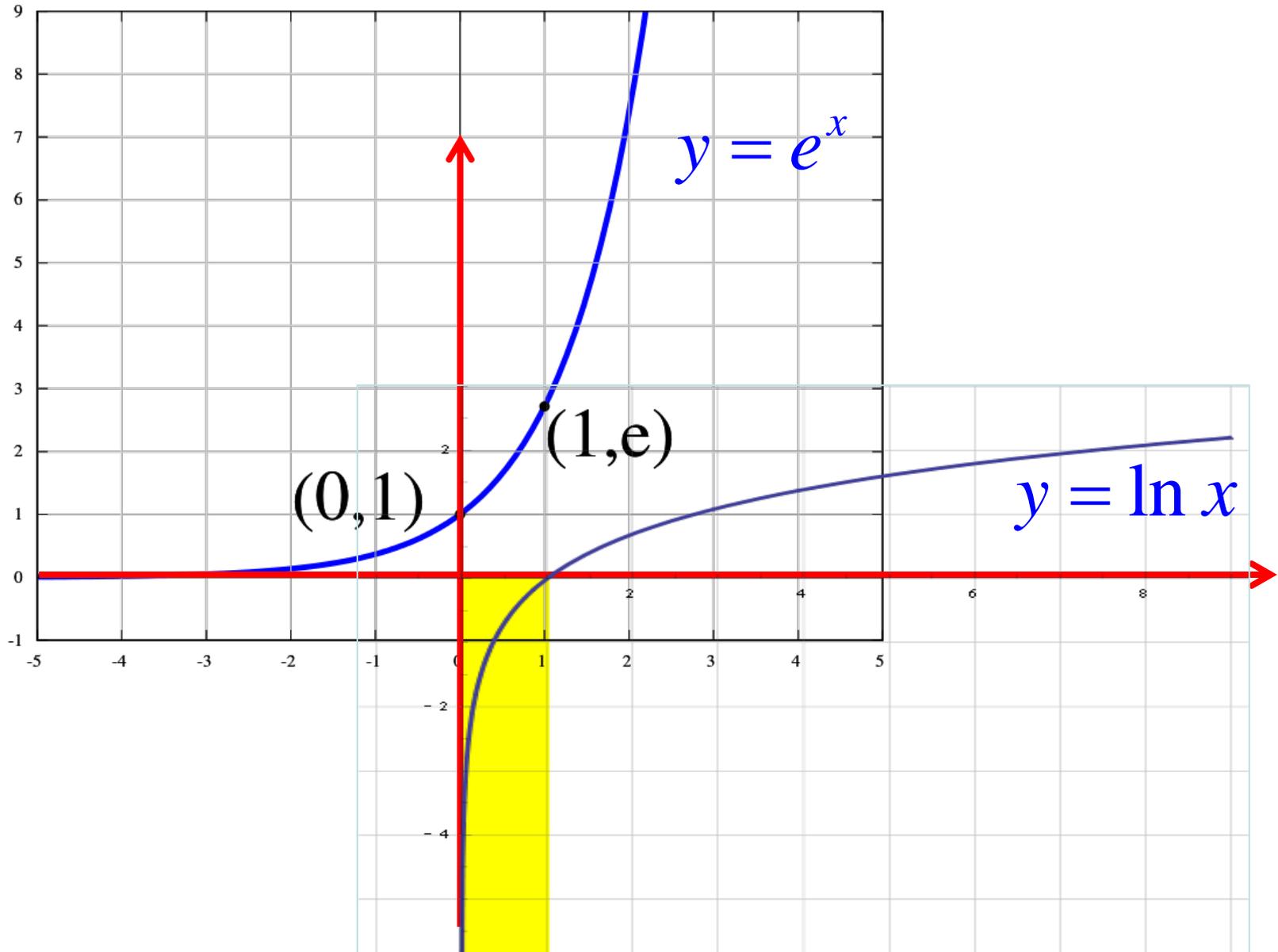


Qual è la distribuzione più probabile?



<b>1</b>	---	<b>0</b>	<b>7</b>	(1,6) (2,5) (3,4) (4,3) (5,2) (6,1)	<b>6</b>
<b>2</b>	(1,1)	<b>1</b>	<b>8</b>	(2,6) (3,5) (4,4) (5,3) (6,2)	<b>5</b>
<b>3</b>	(1,2) (2,1)	<b>2</b>	<b>9</b>	(3,6) (4,5) (5,4) (6,3)	<b>4</b>
<b>4</b>	(1,3) (2,2) (3,1)	<b>3</b>	<b>10</b>	(4,6) (5,5) (6,4)	<b>3</b>
<b>5</b>	(1,4) (2,3) (3,2) (4,1)	<b>4</b>	<b>11</b>	(5,6) (6,5)	<b>2</b>
<b>6</b>	(1,5) (2,4) (3,3) (4,2) (5,1)	<b>5</b>	<b>12</b>	(6,6)	<b>1</b>

# Esponenziali e Logaritmi



# Un po' di calcolo combinatorio



Permutazioni: in quanti modi si possono ordinare?

.....

$$N(N-1)(N-2) \cdots 3 \cdot 2 \cdot 1 = N!$$



Disposizioni: in quanti modi se ne possono scegliere  $k$ ?

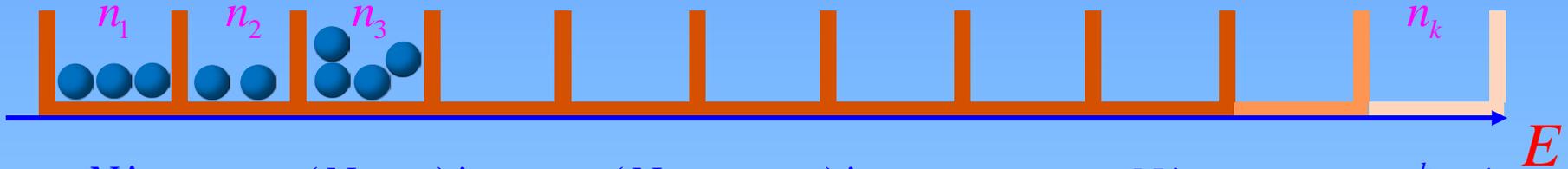
$$N(N-1)(N-2) \cdots (N-k+1) = \frac{N!}{(N-k)!}$$

La prima      La seconda      La terza      La  $k^{\text{ma}}$



# Torniamo al gas...

$N$  molecole distinguibili       $k$  raggruppamenti in energia



$$\frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \frac{(N-n_1)!}{n_2!(N-n_1-n_2)!} \frac{(N-n_1-n_2)!}{n_3!(N-n_1-n_2-n_3)!} \dots = \frac{N!}{n_1!n_2!n_3!\dots n_k!} = N! \prod_{i=1}^k \frac{1}{n_i!}$$

Ma le molecole sono indistinguibili  
quindi dividiamo per le  $N!$  permutazioni

$$W = \prod_{i=1}^k \frac{1}{n_i!}$$



Bisogna scoprire per quale insieme di valori  $n_i$   
 $W$  sarà massima: questa è la configurazione più probabile

Approssimazione  
di Stirling



Astuzie

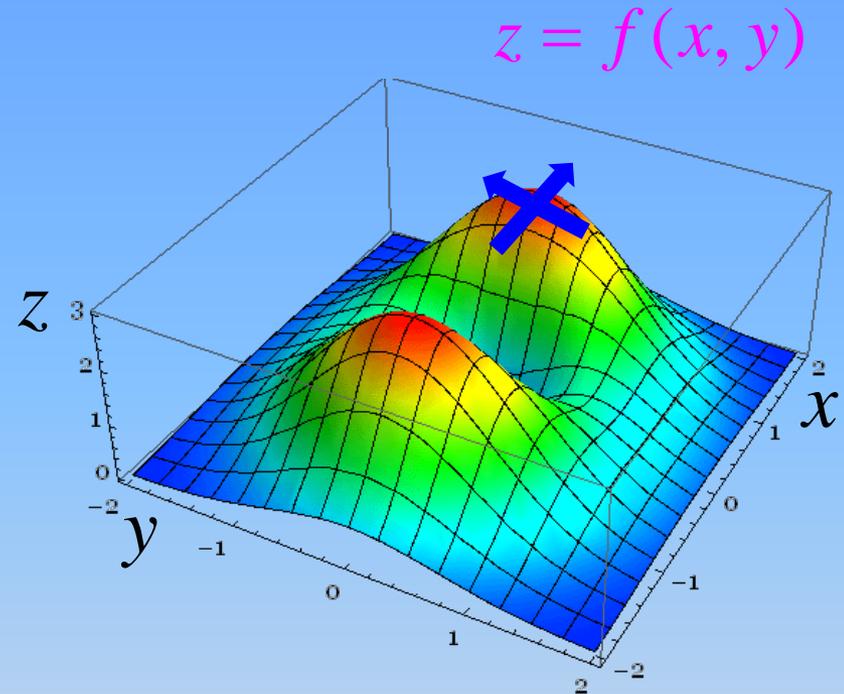
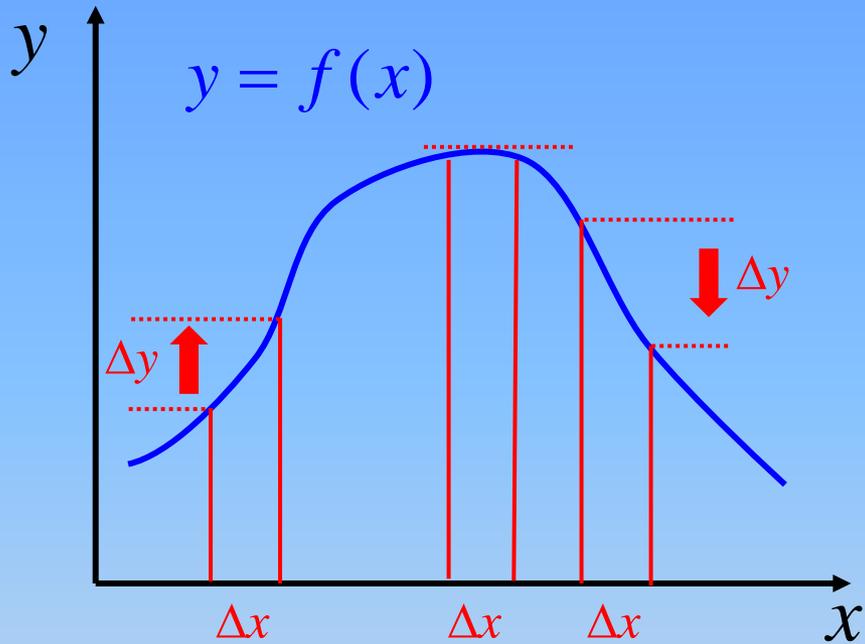
$$\ln W = \sum_{i=1}^k \ln \frac{1}{n_i!} = - \sum_{i=1}^k \ln n_i! = \sum_{i=1}^k n_i - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i = N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

Troviamo il massimo di

$$\ln W = N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

$$\sum_{i=1}^k n_i = N \quad \sum_{i=1}^k n_i E_i = E$$

# Come fare ?



Usando le derivate si ottengono i valori di  $n_i$  corrispondenti al massimo, in un solo passaggio.

$$\ln W = N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

È una funzione delle  $k$  variabili  $n_i$ , con  $k$  molto grande.

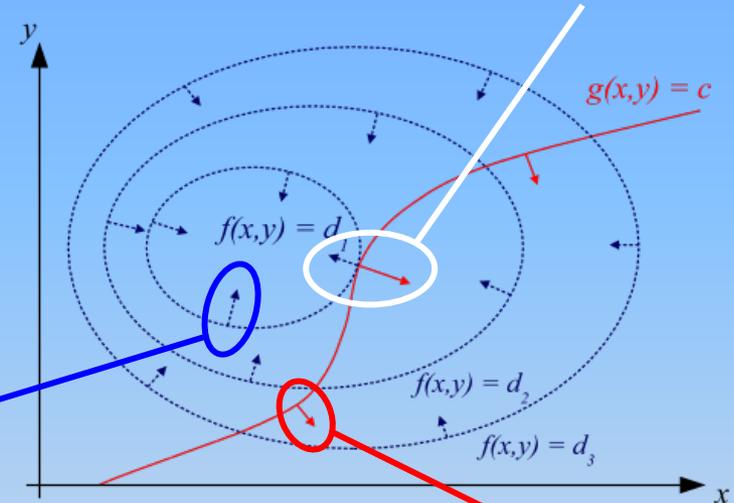
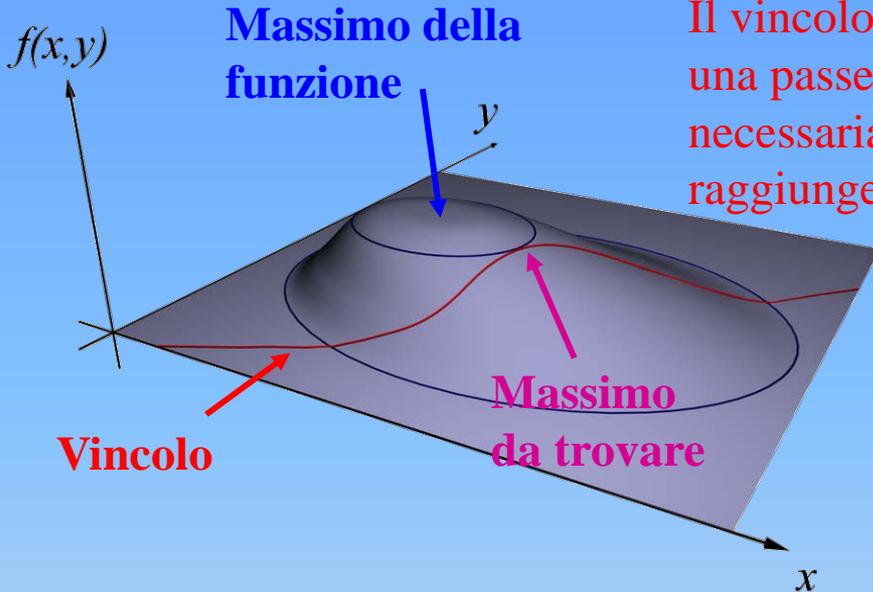
Ma non è così semplice!  
Ci sono dei vincoli:

$$\sum_{i=1}^k n_i = N$$
$$\sum_{i=1}^k n_i E_i = E$$

# I moltiplicatori di Lagrange

Il vincolo è simile al sentiero da seguire durante una passeggiata in montagna: non passa necessariamente per la vetta, ma certamente raggiunge una quota massima.

Nel massimo sono paralleli



Moltiplicatore di Lagrange

Massima pendenza di  $f(x,y)$

Massima pendenza del vincolo

$$\text{MPendenza } f(x, y) = -\alpha \text{MPendenza } g(x, y)$$

Se ci sono più vincoli, si introducono altrettanti moltiplicatori

$$\text{MPend } f(x, y) + \alpha \text{MPend } (v1) + \beta \text{MPend } (v2) + \dots = 0$$

# La soluzione

$$\ln W = N - \sum_{i=1}^k n_i \ln n_i$$

Funzione

$$\sum_{i=1}^k n_i = N$$

Vincolo 1

$$\sum_{i=1}^k n_i E_i = E$$

Vincolo 2

$$\sum_{i=1}^k (\ln n_i + \alpha + \beta E_i) = 0$$

Massima pendenza  
della funzione

Massima pendenza  
vincolo 1

Massima pendenza  
vincolo 2

$$\ln n_i = -\alpha - \beta E_i$$

$$n_i = e^{-\alpha - \beta E_i}$$

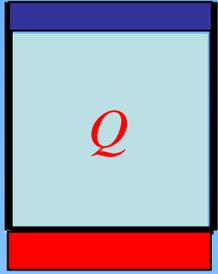


$$\ln W = N + N\alpha + \beta E = (N + 1)\alpha + \beta E$$

$$E = \frac{\ln W}{\beta} - (N + 1) \frac{\alpha}{\beta}$$

## Termodinamica

## Modello cinetico



$T$  quasi costante

$$\Delta E = Q = T \Delta S$$

$$E = \frac{\ln W}{\beta} - (N-1) \frac{\alpha}{\beta}$$

*Possono variare*

$$\Delta E = \frac{\Delta \ln W}{\beta} - \Delta N \frac{\alpha}{\beta}$$

*Non si aggiunge gas*

$$S = k \ln W$$



$$\beta = \frac{1}{kT}; \quad \alpha = -\mu kT$$

$$n_i = e^{-\frac{(E_i - \mu)}{kT}}$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

**L'entropia è una misura del numero di stati accessibili al sistema. Il sistema evolve statisticamente verso la configurazione più probabile, massimizzando quindi l'entropia.**

$S = k \cdot \log W$



LUDWIG  
BOLTZMANN  
1844 - 1906

DR. PHIL. PAULA  
BOLTZMANN  
GEB. CHARI  
1891 - 1977  
ARTHUR  
BOLTZMANN  
DIPL. ING. DR. PHIL. HOFRA  
1881 - 1952  
LUDWIG  
BOLTZMANN  
1925 - 1943  
SETER MÄNNLICHE RACHRONNIE  
GEFALLEN BEI SMOLENSK

HENRIETTE  
BOLTZMANN  
FR. EDLE VON ARGENTIER  
1854 - 1938

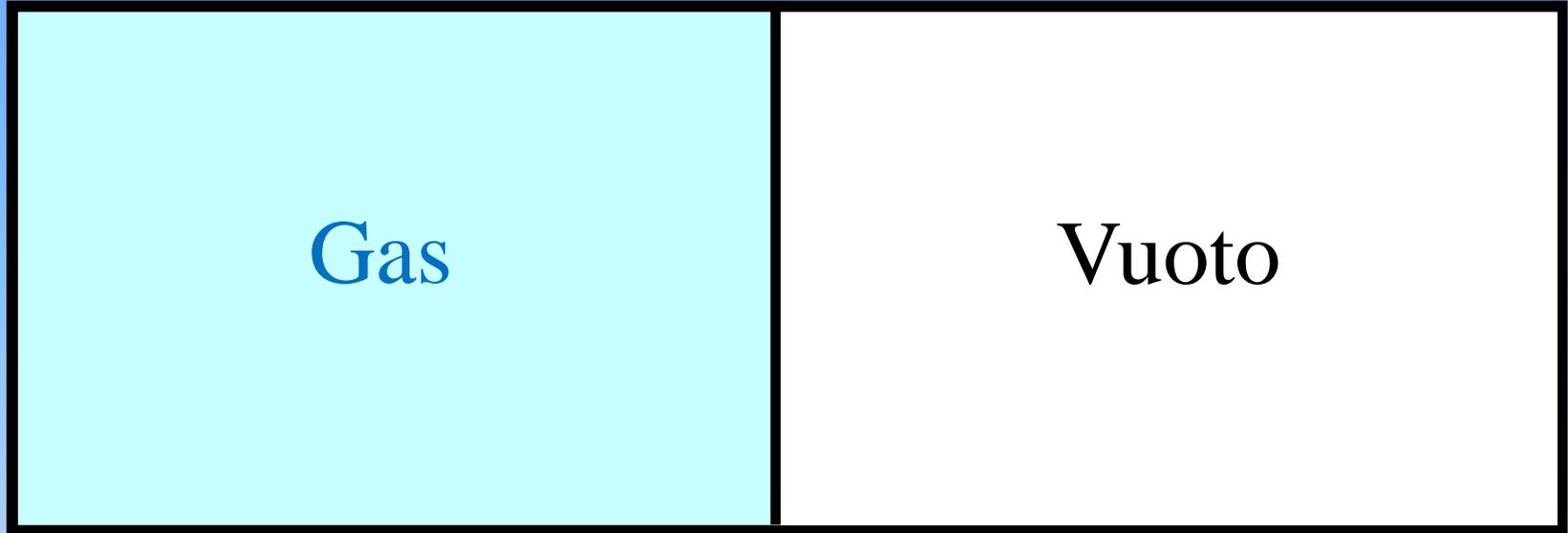
Partendo da questa definizione di entropia è possibile ricavare tutte le leggi della termodinamica (meccanica statistica).

La probabilità e la statistica entrano prepotentemente nelle leggi della natura, introducendo aspetti di aleatorietà estranei ad una visione meccanicistica del mondo.

La tomba di Boltzmann (Vienna)

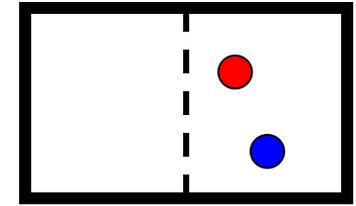
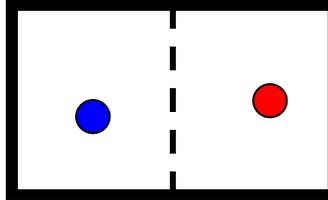
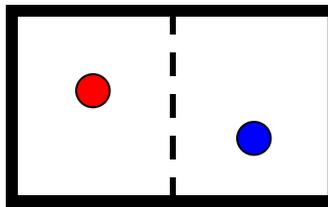
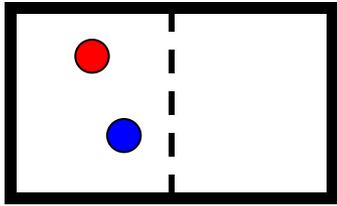
La matematica del calcolo combinatorio non descrive solo i giochi, ma anche una delle più profonde leggi della fisica: il Secondo Principio della termodinamica.

# Esempio: l'espansione libera



Non avviene: perché?





<b>N=2</b>		
<b>sinistra</b>	<b>destra</b>	<b>W</b>
<b>2</b>	<b>0</b>	$\frac{2!}{2!0!} = 1$
<b>1</b>	<b>1</b>	$\frac{2!}{1!1!} = 2$
<b>0</b>	<b>2</b>	$\frac{2!}{0!2!} = 1$

$$2^N = 4$$

$$\frac{N!}{k!(N-k)!}$$

$$\frac{1}{4}$$

$$\frac{1}{2}$$

$$\frac{1}{4}$$

$$\frac{N!}{k!(N-k)!}$$

$$2^6 = 64$$

**N=6**

<b>sinistra</b>	<b>destra</b>	<b>W</b>
<b>6</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>5</b>	<b>1</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>2</b>	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>4</b>	<b>15</b>
<b>1</b>	<b>6</b>	<b>6</b>
<b>0</b>	<b>6</b>	<b>1</b>

<b>N=10</b>		
<b>sinistra</b>	<b>destra</b>	<b>W</b>
<b>10</b>	<b>0</b>	<b>1</b>
<b>9</b>	<b>1</b>	<b>10</b>
<b>8</b>	<b>2</b>	<b>45</b>
<b>7</b>	<b>3</b>	<b>120</b>
<b>6</b>	<b>4</b>	<b>210</b>
<b>5</b>	<b>5</b>	<b>252</b>
<b>4</b>	<b>6</b>	<b>210</b>
<b>3</b>	<b>7</b>	<b>120</b>
<b>2</b>	<b>8</b>	<b>45</b>
<b>1</b>	<b>9</b>	<b>10</b>
<b>0</b>	<b>10</b>	<b>1</b>

$$2^{10} = 1024$$



L'energia della palla viene distribuita tra le altre 15

Non è impossibile, ma MOLTO improbabile

Perché questo avvenga, ognuna delle 15 palle dovrebbe iniziare il moto con velocità e direzioni giuste per concorrere a fornire energia alla palla bianca



# Conclusioni

Un semplice modellino meccanico ci ha permesso di capire una realtà microscopica altrimenti inaccessibile.

Sufficientemente arricchito, il modello molecolare dei gas permette lo sviluppo di una nuova teoria, la meccanica statistica.

La naturale tendenza di un sistema ad occupare tutti gli stati accessibili è alla base del secondo principio della termodinamica

Questa è la più antipatica e la più crudele delle leggi della natura: ci costringe a spendere, ma soprattutto ci fa invecchiare.

A noi pare che il tempo «scorra» solo per l'irreversibilità dei processi. Ma senza il II principio l'Universo sarebbe un luogo affollato e davvero un po' noioso.