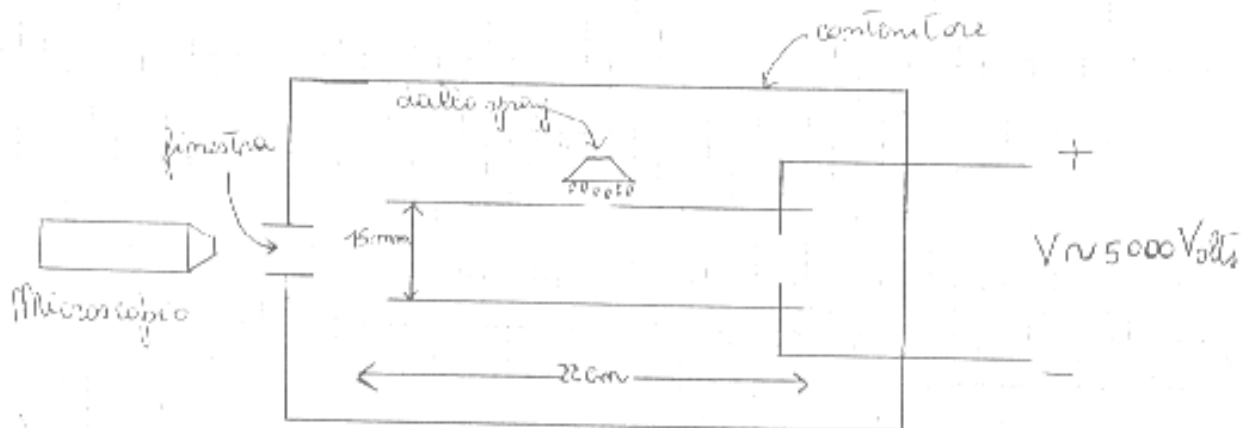


1.1 Millikan e la carica dell'elettrone.

Vedi per es.
Haken-Wolf pag. 68

Nel 1909 Millikan diede il primo valore accurato della grandezza di e , la carica elettronica. Negli esperimenti di Millikan si formavano gocce di olio molto piccole per mezzo di uno spray meccanico da una valvola. Le gocce diventavano cariche per frizione quando si formavano. Esse acquistavano cariche da raggi X attraverso l'apparato. Alcune gocce potevano cadere attraverso un piccolo buco in una regione tra due piastre parallele di un condensatore al quale si poteva applicare un potenziale elettrostatico V . Il moto delle gocce era analizzato da un microscopio e si misurava la velocità di caduta. L'apparato, il cui diagramma schematico è mostrato in figura, era rinchiuso in un termostato per evitare correnti di convezione dell'aria tra le piastre del condensatore, che erano del diametro di 22 cm e separate da circa 15 mm:



Se il condensatore è scarico ($V=0$) una goccia di massa effettiva M cade per gravità, raggiungendo una velocità finale v_1 quando la forza gravitazionale Mg è bilanciata dall'impedimento viscoso dell'aria. In accordo alla legge di Stokes questo avviene se

$$Mg = 6\pi\eta r v_1 \quad (1.1.1)$$

dove η è il coefficiente di viscosità dell'aria ed r è il raggio della goccia. La massa della goccia è $\frac{4}{3}\rho^3 r_0$ dove ρ_0 è la densità dell'olio e, a causa della leggerezza dell'aria, la massa effettiva è

$$M = \frac{4}{3}\rho^3 (r_0 - r_A) \quad (1.1.2)$$

dove ρ_A è la densità dell'aria. Il potenziale V (dell'ordine di 5kV) si può ora applicare. Se è sufficientemente grande e nella direzione corretta, la goccia si muoverà verso l'alto finché si raggiungerà una nuova velocità finale v_2 . Se D è la distanza tra le piastre e q è la carica sulla goccia, si ha:

$$q \frac{V}{D} - Mg = 6\pi\eta r v_2 \quad (1.1.3).$$

Allora, dalla 1.1.1 e 1.1.3 la carica sulla goccia è

$$q = 6\pi\eta r \left(\frac{D}{V} \right) (v_1 + v_2) \quad (1.1.4)$$

che può essere determinata misurando v_1 , v_2 e $\frac{D}{V}$ poiché il raggio della goccia è dato da 1.1.1 e

1.1.2 purché siano noti η , r_0 e r_A .

La stessa goccia potrebbe essere osservata per un periodo di alcune ore durante cui la carica q varia perché acquista ioni positivi o negativi dall'aria circostante. Da molte migliaia di osservazioni, Millikan trovò che quando q cambiava, cambiava sempre in unità intere di una carica di base ed in generale la grandezza di q era data da:

$$|q| = 1.59n \times 10^{-19} C$$

dove n era un intero di solito tra 3 e 30. Allora la carica di base che egli identificò con la grandezza della carica elettronica e si trovò avere il valore di $1.59 \times 10^{-19} C$.

1.2 Richiami di teoria cinetica dei gas.

Vedi per es.

Franchetti-Ranfagni-Mugnai pag. 9

Consideriamo un recipiente chiuso contenente un gas formato da N particelle di massa m . Supponiamo che ci sia isotropia spaziale, cioè che la probabilità che una particella occupi un certo spazio sia indipendente dalla sua posizione. Supponiamo anche che la variazione di energia potenziale delle particelle sia molto piccola rispetto alla loro energia cinetica. Le particelle possono solo urtare tra loro o urtare le pareti del recipiente. Siccome la massa della particella è piccola rispetto alla massa della parete (che si suppone infinita), nell'urto di una particella con una parete si ha solo una variazione di impulso ma non di energia cinetica. Nel caso di un gas a temperatura ambiente la sua densità è di $10^{19} \text{ at} / \text{cm}^3$, quindi non ha significato considerare il comportamento di una singola particella. Ciò che interessa è il comportamento medio.

Il valor medio di una grandezza a è definito come

$$\bar{a} = \frac{\sum n_a a}{\sum n_a}$$

dove con n_a di è indicato il numero di volte in cui compare un particolare valore di a .

Ad esempio consideriamo la velocità \vec{v} di una particella $\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j} + v_z \vec{k}$.

Per l'isotropia spaziale non c'è motivo che certe particelle viaggino in una direzione privilegiata cosicché il numero di particelle che hanno velocità $v_x > 0$ è uguale al numero di particelle che hanno velocità $v_x < 0$. Estendendo questo risultato alle altre componenti della velocità (v_y e v_z) si deduce che il numero di particelle che hanno una certa velocità \vec{v} è uguale al numero di particelle che hanno velocità $-\vec{v}$. Il valor medio delle velocità delle particelle è pertanto uguale a zero. Consideriamo allora la velocità quadratica media definita come:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$$

La media della somma è uguale alla somma delle medie poiché abbiamo precisato che il numero di particelle che si muovevano lungo \bar{x} è uguale al numero di quelle che si muovono lungo \bar{y} o lungo \bar{z} o lungo una qualsiasi altra direzione.

Per l'isotropia di cui abbiamo parlato prima deve essere $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, pertanto $\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2}$.

Per una mole di gas $N_A = \text{numero di Avogadro}$ si ha:

$$PV = \frac{2}{3} N_A \overline{E} = k_B N_A T \quad (1.2.1)$$

dove \overline{E} è l'energia cinetica media delle molecole, k_B è la costante di Boltzmann definita come

$k_B = \frac{R}{N_A}$ e dove abbiamo fatto uso dell'equazione di stato dei gas perfetti. Dalla 1.2.1 si ottiene che

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \overline{E} = \frac{3}{2} k_B T \quad (1.2.2).$$

Ciò vale per molecole puntiformi, cioè per un gas monoatomico. Per molecole biatomiche o triatomiche occorre tener conto di altri gradi di libertà. Ogni grado di libertà interno dà un

contributo di $\frac{1}{2} k_B T$.

La velocità quadratica media si può ricavare dalla 1.2.2. Infatti, moltiplicando per N_A si ha

$$\frac{1}{2} m N_A \overline{v^2} = \frac{3}{2} RT \Rightarrow \overline{v^2} = \frac{3RT}{M}$$

dove M è la massa di una mole.

Per una molecola di idrogeno e per una molecola di ossigeno si ottiene rispettivamente:

$v_{H_2} = 1850 \text{ m/s}$, $v_{O_2} = 461 \text{ m/s}$ (a temperatura ambiente)

L'osservazione da fare è che la pressione e, per le relazioni che abbiamo trovato, anche la temperatura, sono determinate solo dall'energia cinetica traslazionale delle particelle; non intervengono altri tipi di energia cinetica (rotazionale, vibrazionale, etc.)

N.B: per la dimostrazione delle 1.2.1 e 1.2.2 vedi Roller Blum, "Fisica vol.I", Zanichelli, ultima edizione, pagg. 532-535.

1.3 Distribuzione maxwelliana delle velocità molecolari.

Vedi per es.

Franchetti-Ranfagni-Mugnai pag. 15

La distribuzione delle velocità in gas perfetto fu data per la prima volta da Maxwell (1859) a partire da alcune ipotesi molto semplici e precisamente che le distribuzioni delle singole componenti

v_x, v_y e v_z

- Sono uguali, cioè indipendenti dagli indici x, y, z nell'ovvia ipotesi che il gas sia microscopicamente in quiete.
- Non dipendano dal segno dell'argomento, cioè un valore v_x è altrettanto probabile del valore opposto $-v_x$.

- Sono indipendenti tra loro

Rappresentando lo stato di moto di una molecola mediante un punto nello spazio sotteso dagli assi v_x, v_y e v_z (spazio delle velocità) la probabilità $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ di trovare il punto rappresentativo in un certo elemento di volume $dv_x dv_y dv_z$ di tale spazio potrà dipendere, nelle ipotesi poste, dalla distanza (uguale al modulo delle velocità) dell'elemento dall'origine, ma non dalla direzione in cui lo si prende. D'altra parte la medesima probabilità dovrà essere, per la terza ipotesi, il prodotto di tre funzioni (le stesse per la prima ipotesi) delle componenti v_x, v_y, v_z , cioè delle coordinate dell'elemento scelto. Ne viene l'equazione

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \mathbf{j}(v_x^2) \mathbf{j}(v_y^2) \mathbf{j}(v_z^2)$$

dove l'introduzione dei quadrati è fatta per tener conto della seconda ipotesi.

Per risolvere questa equazione funzionale deriviamone i due membri rispetto a v_x^2

$$f'(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \mathbf{j}'(v_x^2) \mathbf{j}(v_y^2) \mathbf{j}(v_z^2)$$

e dividendo membro a membro per l'equazione precedente si ha

$$\frac{f'}{f} = \frac{\mathbf{j}'(v_x^2)}{\mathbf{j}(v_x^2)}$$

Il secondo membro di questa equazione non dipende da v_y^2 e v_z^2 . Operando similmente rispetto a v_y^2

(oppure rispetto a v_z^2) se ne conclude che $\frac{f'}{f}$ non può dipendere nemmeno da v_x^2 , ossia è una costante. Possiamo dunque porre

$$\frac{f'}{f} = \frac{\mathbf{j}'}{\mathbf{j}} = -\mathbf{I}$$

Si ottiene risolvendo tale equazione differenziale:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(v_x^2) &= A e^{-\mathbf{I}v_x^2} \\ \mathbf{j}(v_y^2) &= A e^{-\mathbf{I}v_y^2} \\ \mathbf{j}(v_z^2) &= A e^{-\mathbf{I}v_z^2} \end{aligned}$$

cosicché

$$f(v^2) = A^3 e^{-\mathbf{I}v^2}$$

dove \mathbf{I} è una costante positiva giacché la probabilità di trovare particelle con velocità v deve diminuire all'aumentare del modulo di v .

In questa equazione A è una costante arbitraria che si può determinare con una appropriata condizione di normalizzazione. Per esempio si può porre:

$$A^3 \int_{-\infty}^{\infty} \int \int e^{-\mathbf{I}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z = 1 \quad (1.3.1).$$

In questo caso $f(v^2)$ è la densità di probabilità nello spazio delle velocità. Altri modi di normalizzazione che possono essere utili a seconda dei casi consistono nell'uguagliare l'integrale

invece che a 1, a N (numero totale delle molecole nel gas che si considera), oppure alla densità numerica n (numero di molecole per unità di volume).

Vogliamo cambiare le variabili di integrazione in modo che l'integrale sia più semplice. Nello spazio delle velocità usiamo le coordinate polari:

Si ha

$$\begin{cases} v_x = v \sin J \cos j \\ v_y = v \sin J \sin j \\ v_z = v \cos J \end{cases}$$

Lo Jacobiano della trasformazione è

$$\frac{\partial(v_x, v_y, v_z)}{\partial(v, J, j)} = \begin{vmatrix} \sin J \cos j & \sin J \sin j & \cos J \\ v \cos J \cos j & v \cos J \sin j & -v \sin J \\ -v \sin J \sin j & v \sin J \cos j & 0 \end{vmatrix} = v^2 \sin J$$

Allora l'integrale, a parte il fattore A^3 diventa

$$\iiint e^{-Iv^2} v^2 \sin J dv dJ dj = \int_0^\infty e^{-Iv^2} v^2 dv \int_0^p \sin J dJ \int_0^{2p} dj = 4p \int_0^\infty e^{-Iv^2} v^2 dv$$

l'ultimo integrale è del tipo: $I_n = \int_0^\infty v^n e^{-Iv^2} dv$, con $n=2$. Noti I_0 e I_1 possiamo calcolare tutti gli altri,

perché si verifica facilmente che si ha: $I_2 = -\frac{d}{dI} I_0$, $I_3 = -\frac{d}{dI} I_1$, $I_4 = \frac{d^2}{dI^2} I_0$, e così via.

Risolviamo I_1 :

$$I_1 = \int_0^\infty v e^{-Iv^2} dv = -\frac{1}{2I} [e^{-Iv^2}]_0^\infty = \frac{1}{2I}.$$

Risolviamo ora I_0 : possiamo scrivere $I_0 = \int_0^\infty e^{-Iv^2} dv = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Iv^2} dv$ perché la funzione e^{-Iv^2} è pari.

Si ha quindi: $\frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Ix^2} dx \cdot \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-Iy^2} dy = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-I(x^2+y^2)} dy$.

Passiamo ora in coordinate polari:

$$\begin{cases} x = r \cos J \\ y = r \sin J \end{cases} \quad \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, J)} = \begin{vmatrix} \cos J & \sin J \\ -r \sin J & r \cos J \end{vmatrix}$$

ottenendo quindi l'integrale:

$$\frac{1}{4} \int_0^{2p} dJ \cdot \int_0^\infty r e^{-Ir^2} dr = \frac{1}{4} \cdot 2p \cdot I_1 = \frac{p}{4I}.$$

Alla fine sarà quindi $I_0 = \sqrt{\frac{p}{4I}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{p}{I}}$.

Ricaviamo ora I_2 :

$$I_2 = -\frac{d}{d\mathbf{I}} I_0 = -\frac{\sqrt{\mathbf{p}}}{2} \frac{d}{d\mathbf{I}} \mathbf{I}^{-1/2} = \frac{\sqrt{\mathbf{p}}}{4} \mathbf{I}^{-3/2}.$$

Se normalizziamo ad 1 otteniamo:

$$A^3 \iiint e^{-Iv^2} v^2 \sin \mathbf{J} dv d\mathbf{J} \mathbf{j} = A^3 \cdot 4\mathbf{p} \cdot I_2 = A^3 \cdot 4\mathbf{p} \cdot \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{I}^3}} = 1 \Rightarrow A^3 = \sqrt{\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{p}}}$$

Se normalizziamo a N si ha $A = \sqrt[3]{N} \sqrt{\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{p}}}$

Quanto alla costante \mathbf{I} essa si può porre in relazione con la velocità quadratica media per la quale abbiamo l'equazione (1.2.2).

Sarà evidentemente

$$\begin{aligned} \overline{v^2} &= \frac{\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v^2) v^2 dv_x dv_y dv_z}{\iiint_{-\infty}^{+\infty} f(v^2) dv_x dv_y dv_z} = A^3 \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-Iv^2} v^2 dv_x dv_y dv_z = \\ &= \left(\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{p}}\right)^{3/2} 4\mathbf{p} \int_0^{+\infty} e^{-Iv^2} v^4 dv = \left(\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{p}}\right)^{3/2} 4\mathbf{p} \cdot I_4 = \left(\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{p}}\right)^{3/2} 4\mathbf{p} \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\mathbf{p}}{\mathbf{I}^3}} = \frac{3}{2\mathbf{I}} \end{aligned}$$

Quindi si ha:

$$\overline{v^2} = \frac{3}{2\mathbf{I}}$$

e per la 1.2.2 deve essere:

$$\frac{3}{2\mathbf{I}} = \frac{3}{m} k_B T \Rightarrow \mathbf{I} = \frac{m}{2k_B T} \quad (1.3.2)$$

In definitiva abbiamo per la distribuzione di Maxwell

$$f(v^2) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\mathbf{p}k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2k_B T} v^2} dv_x dv_y dv_z \quad (1.3.3)$$

che ci dà la probabilità di trovare una particella le cui componenti della velocità sono comprese negli intervalli $(v_x, v_x + dv_x)$, $(v_y, v_y + dv_y)$, $(v_z, v_z + dv_z)$.

Volendo la distribuzione dei moduli basterà integrare, la probabilità elementare 1.3.3 nello spazio compreso tra le sfere di raggio v e $v + dv$, dopo essere passati in coordinate polari, col risultato:

$$F(v) dv = 4\mathbf{p} \left(\frac{m}{2\mathbf{p}k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv \quad (1.3.4).$$

Invece il numero di particelle che hanno velocità compresa tra v e $v + dv$ si ottiene moltiplicando la 1.3.4 per la densità di particelle $n = \frac{N}{V}$.

La velocità più probabile \tilde{v} è quella che rende massima la 1.3.4.

Uguagliando la derivata prima a zero, si ha:

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

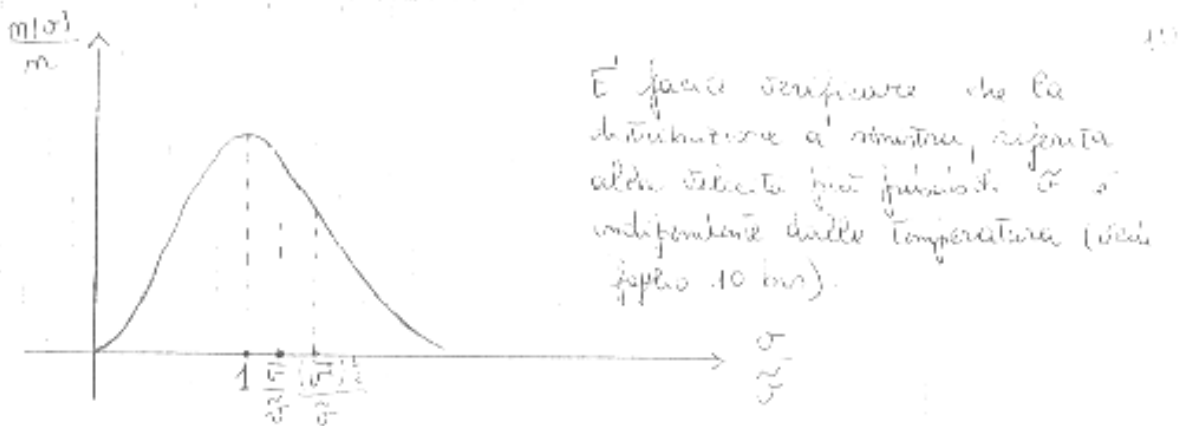
Il valor medio della velocità è

$$\bar{v} = \frac{\int_0^{\infty} F(v) v dv}{\int_0^{\infty} F(v) dv} = 4 \rho A^3 \int_0^{\infty} e^{-Iv^2} v^3 dv = \frac{2}{\sqrt{p}} \tilde{v} > \tilde{v}$$

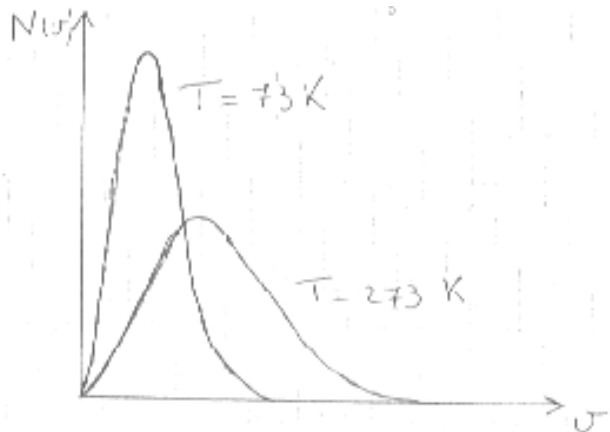
Infine la velocità quadratica media è, come abbiamo già visto

$$(\overline{v^2})^{1/2} = \left(\frac{3k_B T}{m} \right)^{1/2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \tilde{v} > \bar{v}$$

Rappresentiamo la funzione di Maxwell-Boltzmann nel piano $\frac{v}{\tilde{v}}$, $\frac{n(v)}{n}$



Riportiamo adesso la distribuzione maxwelliana della velocità di 10^6 molecole di ossigeno a due diverse temperature



Come si vede all'aumentare di T la distribuzione si allarga. Il valore più probabile \tilde{v} varia con \sqrt{T} . La larghezza della ripartizione si può valutare dall'intervallo che separa i due punti di flesso della curva $N(v)$, cioè le soluzioni dell'equazione

$$\frac{d^2}{dv^2}(v^2 e^{-1/v^2}) = 0.$$

Si ottiene che la larghezza è uguale a $\approx \tilde{v}$.

A volte la distribuzione di Maxwell-Boltzmann si trova espressa in termini di energia cinetica. Al numero di particelle che hanno velocità compresa tra v e $v + dv$ corrisponde un numero uguale di particelle aventi un'energia compresa tra E_c e $E_c + dE_c$, essendo $E_c = \frac{1}{2}mv^2$.

Vediamo come passare dalla distribuzione in termini di v a quella in termini di E_c . In generale se A è una grandezza funzione di un'altra grandezza B, se $F(A)$ e $G(B)$ sono funzioni di distribuzione rispettivamente per A e per B e se il numero di particelle che hanno valore compreso tra A e $A+dA$ È uguale al numero di particelle che hanno valore compreso tra B e $B+dB$, si ha

$$F(A)dA = G(B)dB$$

Inoltre si ha

$$F(A)dA = F[A(B)] \frac{dA}{dB} dB$$

si ha quindi

$$G(B) = F[A(B)] \frac{dA}{dB}$$

nel nostro caso $v = \left(\frac{2E_c}{m}\right)^{1/2}$, pertanto

$$G(E_c) = 4\mathbf{p} \left(\frac{m}{2\mathbf{p}k_B T}\right)^{3/2} \frac{2E_c}{m} \frac{1}{2} \frac{2}{m} \left(\frac{m}{2E_c}\right)^{1/2} = 2\mathbf{p}(\mathbf{p}k_B T)^{-3/2} E_c^{1/2} e^{-E_c/k_B T}$$

La funzione di distribuzione in termini di E_c è quindi il prodotto di un esponenziale e^{-E_c} e di una radice quadrata di E_c . La curva nella fase iniziale cresce come una radice, raggiunge un valore

massimo e poi decresce esponenzialmente. $e^{-\frac{E_c}{k_B T}}$ si chiama fattore di Boltzmann.

1.4 Moti Browniani esperienza di Perrin e determinazione del numero di Avogadro.

Vedi per es.

Franchetti-Ranfagni-Mugnai pag. 28

Il moto browniano è così chiamato perché fu il botanico inglese Robert Brown che nel 1827 scoprì che il polline sospeso in acqua mostra un continuo movimento casuale quando è osservato al microscopio. Non ci fu alcuna spiegazione quantitativa di questo fenomeno fino allo sviluppo della teoria cinetica. In seguito, nel 1905, Albert Einstein sviluppò una teoria del moto browniano. La supposizione basilare fatta da Einstein è quella che le particelle sospese in un liquido o in un gas partecipano ai moti termici del mezzo. Le particelle sospese sono estremamente grandi in confronto

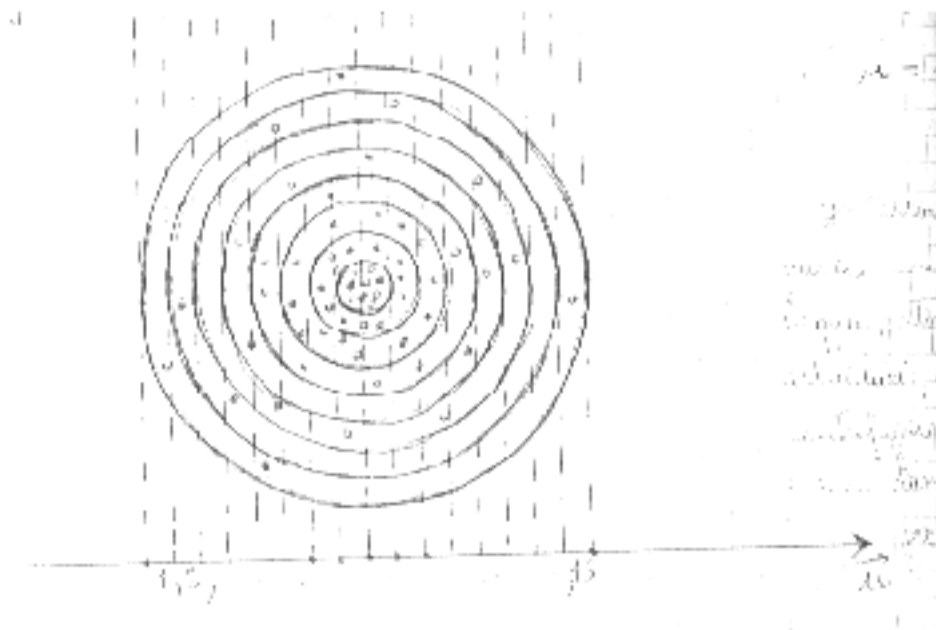
alle molecole del fluido e sono continuamente bombardate da tutte le parti da queste. Se le particelle sono sufficientemente grandi, numeri uguali di molecole in ogni istante colpiscono le varie parti della particella. Per particelle più piccole il numero di molecole che colpiscono in ogni istante le varie parti della particella, essendo solo una questione casuale, può non essere uguale; cioè avvengono delle fluttuazioni. Quindi, in ogni istante la particella è sottoposta ad una forza non equilibrata che la fa muovere in questa direzione o nell'altra. Il moto browniano offre una sorprendente prova sperimentale delle ipotesi della teoria cinetica.

Per i grani di polline in sospensione si misura sperimentalmente a temperatura ambiente una velocità media dell'ordine di 10^{-4} cm/s .

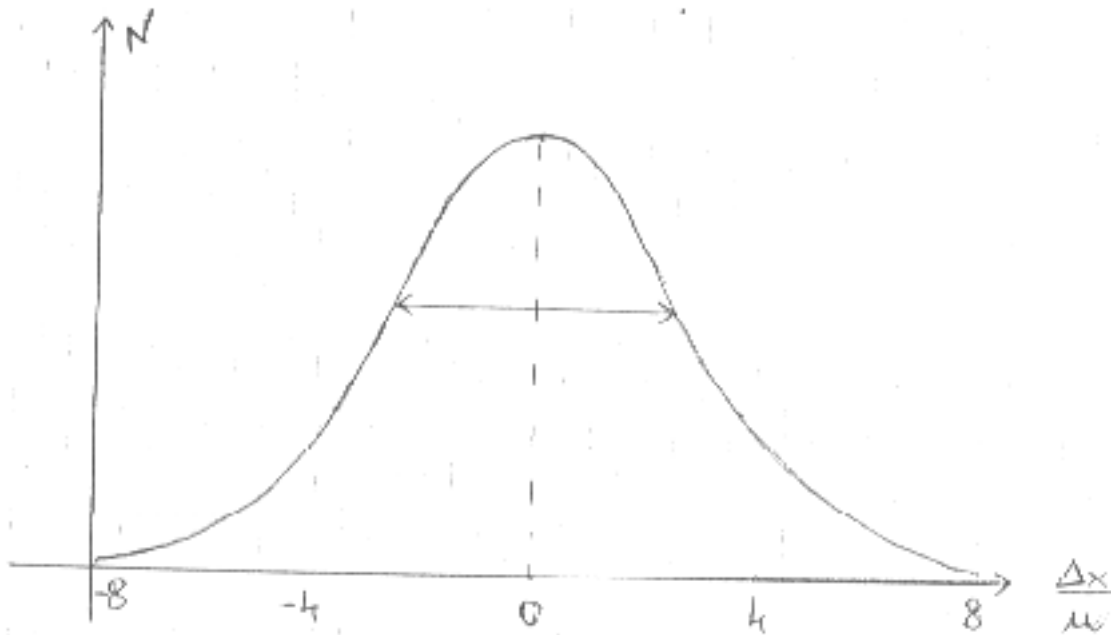
Sia v la velocità di una molecola d'acqua di massa m che urta un grano di polline di massa M . Se supponiamo che la quantità di moto si conserva il polline acquista una velocità $\Delta v = \frac{m}{M} v$.

La velocità delle molecole d'acqua si può ricavare dalla relazione $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$.

Si trova $\Delta v \cong 2 \times 10^{-6} \text{ cm/s}$, valore assai più basso di quello misurato sperimentalmente. In effetti bisogna considerare il fatto che la particella di polline nell'intervallo di tempo in cui viene osservata è bombardata da tante molecole d'acqua - siano N queste molecole - che urtando il polline non tutte insieme ma casualmente determinano un effetto che è \sqrt{N} volte quello calcolato prima. La viscosità del liquido invece si oppone al moto del polline. Se si considerano tutti questi fattori si perviene al risultato osservato negli esperimenti. Il chimico fisico francese Jean Perrin eseguì misure degli spostamenti delle particelle browniane durante molti intervalli di tempo uguali. Dalla resina di gommagutta egli realizzò con particolari procedure delle particelle di egual massa. Sospese in un liquido ne osservò lo spostamento ogni 30 secondi. Perrin poteva decidere di seguire N spostamenti di una sola particella cambiando di volta in volta l'origine del sistema di riferimento, con un tempo totale di osservazione pari a $30N$ secondi oppure poteva misurare dopo 30 secondi lo spostamento di N particelle tutte insieme poste nell'origine.



Misurando il numero di particelle contenute nella corona circolare di raggi ku e $(k+1)u$, essendo $k=0,1,2,\dots,7$, Perrin ottenne la distribuzione gaussiana descritta in figura.



Se Δx rappresenta l'entità dello spostamento delle particelle dall'origine ($\Delta x > 0$ se lo spostamento è a destra, $\Delta x < 0$ se lo spostamento è a sinistra), il numero $\frac{\Delta x}{u}$ individua una delle otto regioni in cui abbiamo suddiviso il campo di osservazione (le regioni diventano 16 se distinguiamo tra destra e sinistra rispetto all'origine). Per 502 osservazioni Perrin trovò il seguente valor medio

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum \Delta x_i N_i}{502} = -0.086u.$$

Il parametro di larghezza della gaussiana si individua mediante lo scarto quadratico medio:

$$\overline{(\Delta x)^2} = \frac{\sum (\Delta x_i - \overline{\Delta x})^2 N_i}{502} = 7.79u^2$$

Occorre capire come varia nel tempo questa distribuzione e cercare di correlare l'ampiezza della distribuzione a dei parametri quali la viscosità del mezzo, la temperatura e la massa dei grani.

Le osservazioni sono state fatte in $t = 30s$. Per ogni particella di massa M che parte dall'origine nell'intervallo $0 - t$ si ha:

$$M \frac{dv}{dt} = F(t) + \Phi(t) \quad (1.4.1)$$

cioè supponiamo che la particella di massa M subisca una forza $F(t)$ interagendo col mezzo e che sia soggetta a un campo esterno $\Phi(t)$. Calcoliamo il valor medio di $F(t)$ nell'istante t_1

$$\overline{F}(t_1) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N F^{(i)}(t_1)$$

dove N è il numero di urti.

Dato che la forza $F(t)$ fluttua nel tempo anche la velocità delle particelle fluttuerà, pur se più lentamente data l'inerzia delle stesse. Definiamo a questo punto la velocità di una particella:

$v = \bar{v} + v'$ dove \bar{v} è la velocità media e v' è una velocità che fluttua in funzione del tempo.

Integriamo la 1.4.1 in un intervallo di tempo $(t, t+\delta)$ con δ molto piccolo, tale che però risulti

comunque molto maggiore del tempo di correlazione ($\sim 10^{-13}$ sec.). Esso è il tempo durante il quale ciascuna particella, in media, non risente della presenza delle altre: il sistema, cioè, mantiene inalterato il suo stato. Integrando:

$$\int_t^{t+\tau} M dv = \int_t^{t+\tau} [F(t) + \Phi(t)] dt$$

risulta $M[v(t+\tau) - v(t)] = \int_t^{t+\tau} F(t) dt + \Phi(t) \cdot \tau$, avendo considerato il campo esterno costante dal

momento che τ è piccolo. In prima approssimazione potremmo dire che l'integrale a secondo membro è nullo perché la forza, essendo fluttuante, in media è nulla; prendendo il valor medio si ha

dunque $F(t)=0$, ovvero $M \frac{d\bar{v}}{dt} = \Phi(t)$. Supponendo di eliminare il campo esterno, dovremmo

ottenere $M \frac{d\bar{v}}{dt} = 0$, cioè $\bar{v} = \text{costante}$. Sperimentalmente però si osserva che, eliminando il campo

esterno, la velocità media diminuisce, tendendo a zero, per la qual cosa la suddetta relazione è errata. A questo punto scriviamo la forza F come somma di due termini: $F = \bar{F} + F'$, essendo \bar{F} la

forza media, $\bar{F} = \bar{F}(\bar{v})$, e pertanto per $\bar{v} = 0 \Rightarrow \bar{F} = 0$ e F' è il termine fluttuante. Facendo lo

sviluppo in serie di $\bar{F}(\bar{v})$ intorno a $\bar{v} = 0$, si ottiene $\bar{F} = -\mathbf{a}\bar{v}$, che non è altro che una forza di

natura viscosa. Pertanto la 1.4.1 diventa: $M \frac{dv}{dt} = \Phi(t) + F'(t) - \mathbf{a}v$, che, ponendoci nelle condizioni

di campo esterno nullo, a sua volta diviene:

$$M \frac{dv}{dt} = F'(t) - \mathbf{a}v \quad (1.4.2)$$

Per la legge di Stokes $\mathbf{a} = 6\pi\eta r$ dove η è il coefficiente di viscosità del fluido e r è il raggio del grano di polline. Nel caso particolare in cui la velocità è lungo l'asse \bar{x} , si ha:

$$M \frac{d\dot{x}}{dt} = F'(t) - \mathbf{a}\dot{x}$$

Moltiplicando ambo i membri per x si ha:

$$Mx \frac{dx}{dt} = xF'(t) - \mathbf{a}x\dot{x} \Rightarrow M \left[\frac{d}{dt} (x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right] = xF'(t) - \mathbf{a}x\dot{x}$$

Fissiamo un qualunque istante tra 0 e τ e calcoliamo la media della precedente relazione: (questo istante può essere qualsiasi, anche molto piccolo)

$$M \overline{\left[\frac{d}{dt} (x\dot{x}) - \dot{x}^2 \right]} = -\overline{\mathbf{a}x\dot{x}} + \overline{x \cdot F'(t)}$$

La forza fluttuante è in media nulla così come è nullo il valor medio di x . Si ha pertanto

$\overline{x F'(t)} = 0$. Il valor medio di $M\dot{x}^2(t)$ è, per il principio di equipartizione dell'energia, pari $k_B T$.

Osservando infine che il valor medio della derivata rispetto al tempo è uguale alla derivata rispetto al tempo del valor medio, perché le grandezze in gioco sono lineari, si ha:

$$M \frac{d}{dt} \overline{(x\dot{x})} + \overline{\mathbf{a}x\dot{x}} = k_B T$$

ponendo $\overline{x\dot{x}} = z$, si ottiene:

$$M \frac{dz}{dt} + \mathbf{a}z = k_B T$$

Soluzione di questa equazione differenziale è la funzione $z = c \cdot e^{\frac{a}{M}t} + \frac{kT}{a}$. Per $x=0$ si ottiene

$c = -\frac{kT}{a}$, da cui:

$$z = \frac{k_B T}{a} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right).$$

dove $\tau_1 = \frac{M}{a} \cong 10^{-7} s$, ed è il tempo necessario affinché il sistema torni in equilibrio.

Si ha $\overline{xx} = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \overline{x^2}$, integrando:

$$\overline{x^2} = 2 \frac{kT}{a} \left[t - \tau_1 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right) \right] \quad (1.4.3)$$

Supponiamo di fare un'osservazione in un tempo $t \ll \tau_1$; sviluppiamo in serie arrestando al secondo termine la funzione $e^{-\frac{t}{\tau_1}}$: $e^{-\frac{t}{\tau_1}} = 1 - \frac{t}{\tau_1} + \frac{1}{2} \frac{t^2}{\tau_1^2}$, sostituiamo nella (1.4.3) e otteniamo

$$\overline{x^2} = \frac{2kT}{a} \left[t - \tau_1 \left(1 - 1 + \frac{t}{\tau_1} - \frac{1}{2} \frac{t^2}{\tau_1^2} \right) \right] = \frac{2kT}{a} \frac{1}{2} \frac{t^2}{\tau_1} = \frac{2kT}{a} \frac{1}{2} \frac{a}{M} t^2 = \frac{kT}{M} t^2 = v^2 t^2.$$

Poiché $\overline{x^2}$ non dipende da a , in questo caso la particella non sente gli effetti del mezzo circostante perché abbiamo fatto misurazione con tempi molto piccoli rispetto alla risposta del mezzo.

Se invece il tempo di osservazione è molto grande, $t \gg \tau_1 \Rightarrow e^{-\frac{t}{\tau_1}} \cong 0$, otteniamo:

$$\overline{x^2} = \frac{2k_B T}{a} t \quad (1.4.4)$$

che rappresenta la larghezza della distribuzione s_x .

Se il tempo di osservazione è di 1 minuto, $h = 10^{-3} \frac{Ns}{m^2}$, $r = 1 \text{ mm}$, allora si ha

$$\overline{x^2} = \frac{2 \times 1.38 \times 10^{-23} J \times 300 K \times 60 s}{K \times 6p \times 10^{-3} \frac{Ns}{m^2} \times 10^{-6} m} \cong 2.6 \times 10^{-11} m^2$$

Ricavando sperimentalmente il valore di $\overline{x^2}$, ed essendo noti i valori di t, T ed a si può ottenere mediante la 1.4.4 un valore per K . Perrin ottenne $K = 1.32 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$ valore vicino entro gli errori

sperimentali a quello oggi accettato di $1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$. Dalla relazione $K = \frac{R}{N_A}$ noto R si può

determinare poi il numero di Avogadro. La 1.4.4 è tipica dei fenomeni irreversibili (invertendo t, \overline{x} non si inverte), e in particolare dei fenomeni diffusivi.

Vogliamo formarci un ragionevole idea della variazione della pressione atmosferica con l'altezza assumendo che la densità ρ sia proporzionale alla pressione. Ciò sarebbe esattamente vero se la temperatura dell'aria fosse la stessa ad ogni quota. Usando questa ipotesi, e supponendo anche che

la variazione di g con la quota sia trascurabile, calcoliamo la pressione p ad una altezza h sopra il livello del mare. Si ha:

$$dp = -\mathbf{r}g dh = -\frac{M}{V} g dh \quad (1.4.5)$$

dove M è la massa di una grammolecola e V è il volume da essa occupato alla temperatura e alla pressione considerate. Dall'equazione di stato ricaviamo $V \frac{RT}{p}$ che sostituita nella 1.4.5 dà

$$\begin{aligned} dp &= -\frac{Mp}{RT} g dh \Rightarrow \frac{dp}{p} = -\frac{M}{RT} g dh \Rightarrow \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = -\int_0^h \frac{M}{RT} g dh \Rightarrow \\ \Rightarrow \ln \frac{p}{p_0} &= -\frac{M}{RT} gh \Rightarrow p = p_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

dove p_0 è la pressione atmosferica sul livello del mare. Nelle ipotesi fatte, p è proporzionale al numero n di molecole per cm^3 , cioè

$$\frac{p}{p_0} = \frac{n}{n_0}$$

La 1.4.6 diventa allora

$$n = n_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} = n_0 e^{-\frac{MN_A gh}{RT}} = n_0 e^{-\frac{mgh}{k_B T}}$$

dove m è la massa della singola particella.

Le particelle sospese in un fluido sono sotto l'influenza della gravità e si poserebbero sul fondo se non fosse per il bombardamento molecolare che si oppone a questa tendenza. Dato che le particelle sospese si comportano come molecole di un gas, non ci meravigliamo di apprendere che la loro densità, come avviene per le molecole nell'atmosfera, ha un andamento esponenzialmente decrescente in funzione dell'altezza nel fluido; esse costituiscono una specie di "piccola atmosfera". Perrin confermò nel 1908 queste previsioni osservando al microscopio una sospensione di gomma resina contenuta in un recipiente di vetro e determinando il numero medio di particelle sospese a differenti altezze.

Consideriamo ora il problema del moto casuale in una dimensione. Supponiamo che una particella posta inizialmente in un punto O fissato su una retta, possa saltare a destra o a sinistra (con uguale probabilità) con passo pari a d .

Indichiamo con \vec{x}_1 il vettore che individua la posizione della prima particella dopo N salti

$$\vec{x}_1 = \vec{x}_1^1 + \vec{x}_2^1 + \dots + \vec{x}_N^1$$

dove $\vec{x}_i^1 = \pm d \hat{k}$ essendo \hat{k} il versore della retta.

Analogamente per una 2^a, una 3^a,, una n^a particella si ha:

$$\begin{aligned} \bar{x}_2 &= \bar{x}_1^2 + \bar{x}_2^2 + \dots + \bar{x}_N^2 \\ \bar{x}_3 &= \bar{x}_1^3 + \bar{x}_2^3 + \dots + \bar{x}_N^3 \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ \bar{x}_n &= \bar{x}_1^n + \bar{x}_2^n + \dots + \bar{x}_N^n \end{aligned}$$

La media dei vettori \bar{x}_k ($k = 1, 2, \dots, n$) è uguale alla somma delle medie dei vettori \bar{x}_i^k ($i = 1, 2, \dots, N$).

Queste medie sono tutte nulle essendo uguale la probabilità che le particelle vadano a destra o a sinistra. Calcoliamo allora il valore quadratico medio. Si ha

$$\begin{aligned} (\bar{x}_1)^2 &= (\bar{x}_1^1 + \bar{x}_2^1 + \dots + \bar{x}_N^1)^2 = (\bar{x}_1^1)^2 + \dots + (\bar{x}_N^1)^2 + 2\bar{x}_1^1 \cdot \bar{x}_2^1 + \dots + 2\bar{x}_1^1 \cdot \bar{x}_N^1 \\ &\dots\dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ (\bar{x}_n)^2 &= (\bar{x}_1^n + \bar{x}_2^n + \dots + \bar{x}_N^n)^2 = (\bar{x}_1^n)^2 + \dots + (\bar{x}_N^n)^2 + 2\bar{x}_1^n \cdot \bar{x}_2^n + \dots + 2\bar{x}_1^n \cdot \bar{x}_N^n \end{aligned}$$

Quando calcoliamo $\overline{(\bar{x})^2}$, la media dei termini misti fa zero perché non essendoci correlazione tra un salto ed il successivo un termine misto è positivo w l'altro è negativo. Inoltre si ha $(\bar{x}_i^k)^2 = d^2$ ($i = 1, 2, \dots, N$, $k = 1, 2, \dots, n$), pertanto:

$$\overline{(\bar{x})^2} = \frac{Nd^2n}{n} = Nd^2.$$

Poniamo $N = \mathbf{n}$ dove \mathbf{n} è la frequenza di salto, cioè il numero di salti al secondo, e t indica il tempo. Si ha

$$\overline{(\bar{x})^2} = \mathbf{n}d^2t \quad (1.4.7)$$

Supponiamo di avere un numero N di particelle in O con la stessa probabilità di andare a destra o a sinistra e che saltino tutte allo stesso t .

Dopo il primo salto si hanno metà delle particelle a destra e metà a sinistra. Dopo il secondo salto metà va avanti e metà torna indietro, ecc.. Quindi da una distribuzione piccata si passa ad una distribuzione meno piccata e la legge che regola ciò è una gaussiana. Ciò è tipico dei fenomeni diffusivi ed infatti la 1.4.7 è simile alla 1.4.4 che abbiamo determinato studiando la diffusione di grani di gommagutta in un liquido per effetto del moto browniano.

In generale ogni volta che una certa regione dello spazio è occupata con densità non uniforme da particelle (atomi, molecole, grani di gommagutta..) queste particelle diffondono dalle regioni con densità maggiore a quelle con densità minore e il processo termina solo quando la densità è diventata uniforme in tutta la regione.