

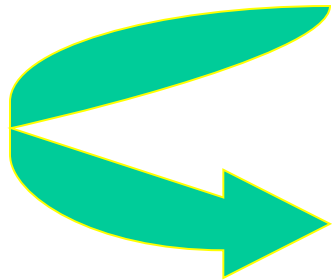
Termodinamica + Statistica

descrizione di sistemi a molte particelle

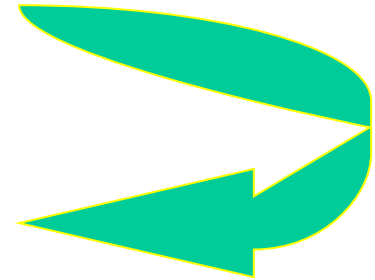
Le interazioni tra particelle sono essenziali per lo studio di un sistema di molte particelle, ma non bastano!

Coesistenza/competizione di effetti dovuti a

- Energia associata al sistema complessivo
- Molteplicità degli stati (+molteplicità = +disordine)



Termodinamica
Statistica



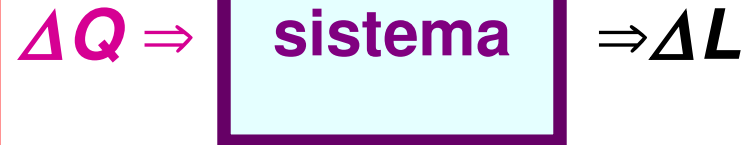
Termodinamica

- Descrive lo stato “medio” collettivo di sistemi macroscopici e gli scambi energetici attraverso funzioni e quantità macroscopiche (**funzioni di stato**)
- **Stati di equilibrio**: sono stati “semplici” perché possono essere specificati da pochi parametri: energia, volume, pressione, temperatura, numero di moli,...
- **Qualunque sistema tende spontaneamente verso uno stato d'equilibrio**
- **Gradi di libertà**: necessari per descrivere lo stato microscopico o **microstato** di un sistema: nell'approssimazione della meccanica classica sono le posizioni e velocità di tutti gli atomi. Il loro numero è enorme rispetto ai pochi parametri medi necessari per la termodinamica di uno stato di equilibrio

Energia interna

- **Energia interna:** energia complessiva (cinetica + potenziale) del sistema.
- **1° principio della termodinamica** (conservazione dell'energia): energia interna U è un funzione di stato che varia attraverso scambi di calore Q e lavoro L :

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta L$$



- Calore e lavoro sono energie che vengono trasferite. Una volta immesse nel sistema termodinamico, non è più possibile distinguerle una dall'altra.
- Il **calore** può essere visto come quella quantità di energia trasferita al sistema non attraverso lavoro meccanico.

unità di misura di U, Q, L : J

Entropia

Trasformazione reversibile: si può ripercorrere esattamente i cambiamenti infinitesimi delle variabili in gioco (stati di equilibrio)

Trasformazioni irreversibili: processi spontanei, non è possibile invertire il processo, coinvolti stati di non-equilibrio.

$$\Delta S \geq 0$$

Includendo quella del sistema più quella dell'ambiente circostante

Entropia S: è una funzione di stato: **2° principio della termodinamica**

$$S = \int \frac{dQ}{T}$$

unità di misura di S : J/K

Stati di equilibrio: relazione tra energia interna ed entropia

Energia interna ed entropia soddisfano le seguenti due affermazioni:

Tra tutti gli stati vincolati ad assumere U =costante, lo stato di equilibrio è quello con

S massima

Cioè: a data energia, max disordine molecolare

Tra tutti gli stati vincolati ad assumere S =costante, lo stato di equilibrio è quello con

U minima

Cioè: a dato disordine molecolare, minima energia

Esempio: il gas ideale

Sistema a molti corpi in cui le particelle (atomi o molecole) sono considerate puntiformi e non interagenti tra di loro.

Unica interazione: **particelle-pareti** del contenitore

Quantità di moto – impulso della forza scambiato con le pareti – dà la **pressione P**

$$P = \frac{1}{3} m \overline{v^2} \frac{N}{V} = \frac{2}{3} \overline{E}_c \frac{N}{V}$$

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

l'energia cinetica media di una molecola

valore di k_B : $1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K

Meccanica Statistica

Scopo: estrarre informazioni sulle **proprietà termodinamiche** di un sistema di moltissime componenti elementari (atomi, molecole) **partendo dalle leggi che governano il suo moto microscopico.**

A questo scopo si può ad es. tentare di risolvere le equazioni del moto per tutte le “particelle” partendo dalla conoscenza delle interazioni reciproche tra le particelle. Questo è spesso

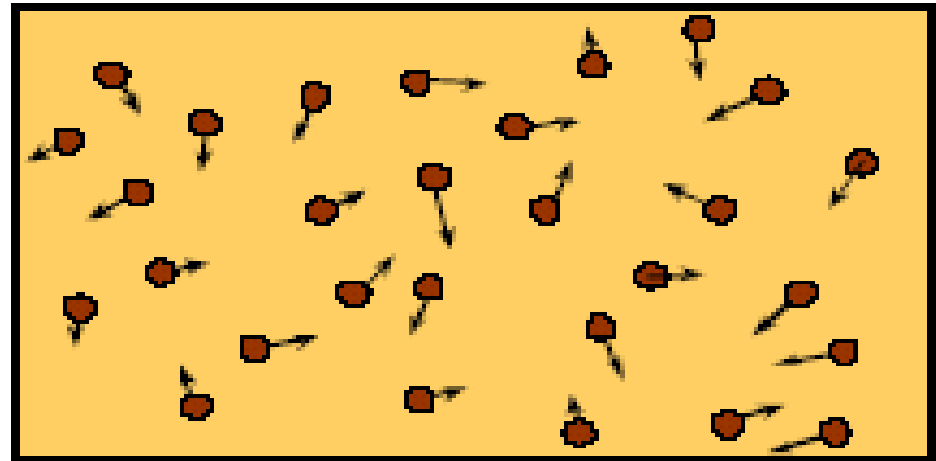
troppo difficile

&

non necessario

Lo stato microscopico richiede moltissime (troppe) informazioni (inutili?!):

Conviene usare le **leggi statistiche** che regolano i microstati di un sistema.



Microstato di un sistema di particelle

Microstati

Ipotesi fondamentale: un sistema isolato in equilibrio visita (prima o poi) tutti (o quasi) i microstati con uguale probabilità:

ergodicità

$$G_{ave} = \langle G \rangle = \sum_{\nu} P_{\nu} G_{\nu}$$

G: grandezza fisica da misurare

ν : microstato

G_{ν} : valore di **G** nel microstato **ν**

G_{ave} : media di **G** quando il sistema interagisce debolmente con l'ambiente

P_{ν} : probabilità che lo stato **ν** sia visitato: è la distribuzione di probabilità oggetto della mecc. statistica

I microstati classici/quantistici

- **In meccanica classica** lo spazio delle fasi si divide in gradi di libertà di posizione (x) e di velocità (v) delle particelle, che sono statisticamente indipendenti in tutti i casi di interesse pratico!
 - La statistica delle velocità è identica per **solidi, liquidi, gas, miscugli...**, dipende solo dalla temperatura.
Ad esempio, per ciascun atomo abbiamo
$$\bar{E}_c = \frac{3}{2} k_B T$$
 - La statistica delle posizioni x invece contiene i dettagli di come gli atomi interagiscono tra loro e con l'ambiente.
-
- **In meccanica quantistica** lo spazio degli stati mescola e intreccia le posizioni (x) e le velocità (v) delle particelle in maniera complicatissima.
 - Quindi la distribuzione di velocità non riflette semplicemente la temperatura, ma dipende dalle interazioni delle particelle.

Legame micro-macro: gli *ensemble* statistici

- **Spazio delle fasi:** insieme degli stati ν che il sistema può assumere
- **Insiemi statistici:** insiemi di microstati con certe condizioni (U =costante, V =costante, ...)

$\langle G \rangle$ è una media sull'insieme statistico

- **Insieme microcanonico:** insieme dei microstati di un sistema con fissati N particelle, di volume V ed energia E
- **Insieme canonico:** insiemi dei microstati di un sistema con fissati N particelle e volume V ; E può essere scambiata
- **Insieme grancanonico:** insieme dei microstati di un sistema di fissato volume V ; N ed E variano (“fluttuano”)

Ensemble microcanonico: sistema isolato

Postulato: un sistema isolato di N particelle contenute in un volume V : tutti i microstati con energia E hanno la stessa probabilità di essere visitati.

$$P_v = \frac{1}{\Omega(N, V, E)} \quad (\text{tutti uguali), dove}$$

$$\Omega(N, V, E) = \text{numero di microstati con energia } E_v = E$$

Tutte le funzioni termodinamiche si possono valutare, ad es. banalmente l'**energia interna** $U = E$, e l'**entropia**

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega(N, V, E)$$

Ensemble canonico

Se il sistema di N particelle contenute in un volume V , può scambiare energia E con l'ambiente, rappresentato da un termòstato a temperatura T . I vari microstati ν hanno probabilità diverse dipendenti solo dalla loro energia E_ν , come segue:

$$P_\nu = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\nu}$$

$$Z(N, V, \beta = \frac{1}{k_B T}) = \sum_\nu e^{-\beta E_\nu} \quad \text{è la funzione di partizione canonica}$$

Tutte le funzioni termodinamiche si possono valutare, ad es. **l'energia interna U è il valore medio** sull'insieme canonico

$$U(N, V, \beta) = \langle E_\nu \rangle = \sum_\nu P_\nu E_\nu = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \Big|_{N, V}$$

Ensemble gran canonico

Se il sistema comprende quanto sta in un volume V , può scambiare sia particelle che energia con l'ambiente a temperatura T . I vari microstati ν hanno probabilità diverse dipendenti dalla loro energia E_ν e numero di particelle N_ν , tramite il **potenziale chimico** μ .

$$P_\nu = \frac{1}{Q} e^{-(\beta E_\nu + \beta \mu N_\nu)}$$

Q

è la funzione di partizione gran canonica

Tutte le funzioni termodinamiche si possono valutare, ad es. l'**energia interna** U e il **numero medio di particelle** N nell'insieme gran canonico sono dati da

$$U = - \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \Big|_{N, \beta \mu} \quad N = \frac{\partial \ln Q}{\partial (\beta \mu)} \Big|_{E, \beta}$$

Significato statistico dell'entropia

L'entropia misura il **grado di disordine** compatibile con il dato macrostato.

In pratica questo grado di disordine si misura con il logaritmo del **numero di microstati** compatibili con il dato macrostato:

$$S = k_B \log (N_{\text{stati}})$$

Le cosa è evidente nel microcanonico, ma vale anche negli altri ensemble, e si ottiene in termini della Z canonica o Q grancanonica

L'energia libera F

La termodinamica statistica contiene la tendenza a realizzare contemporaneamente la massima entropia e la minima energia. Questo bilanciamento è regolato dalla temperatura: a bassa temperatura è l'energia che prevale, ad alta temperatura l'entropia prevale.

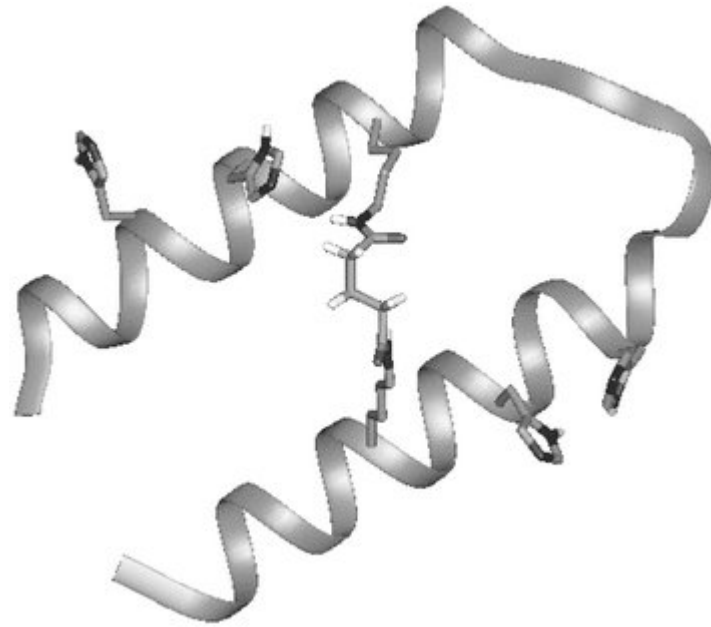
La minimizzazione della funzione termodinamica **energia libera**

$$F = U - T S$$

esprime proprio il compromesso tra queste due tendenze.

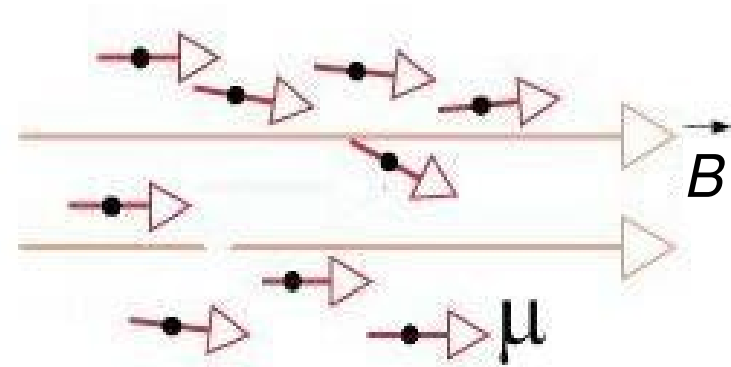
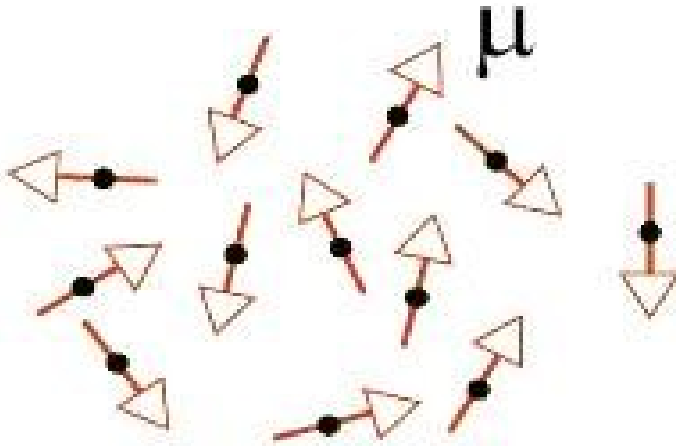
Applicazioni della statistica

I metodi della termodinamica/meccanica statistica si usano spesso per calcolare/prevedere/interpretare le proprietà di sistemi complessi quali polimeri biologici...



... ma anche liquidi, miscele, soluzioni, reazioni chimiche, transizioni di fase (es. solido/liquido), proprietà di sistemi magnetici...

Esempio: statistica dei momenti magnetici in campo magnetico



Temperatura alta:
livelli energetici a energia molto simile, $\Delta E \ll k_B T$:
orientazione casuale

Temperatura bassa:
 $k_B T \ll \Delta E$: orientazione ordinata, distribuzione prevalentemente sul livello energetico fondamentale

... + quantitativamente

In pratica in un campione abbiamo un gran numero N di spin: all'equilibrio, i livelli di un sistema termodinamico sono occupati in media secondo la **distribuzione di Boltzmann** (ensemble canonico):

$$n_m = N P_m = N \exp(-E_m / k_B T) / Z \quad [\text{spesso } \beta = 1/(k_B T)]$$

Per un sistema a 2 livelli, cioè spin $1/2$, quindi $m = \uparrow$ o \downarrow), si ha:

$$\frac{n_{\uparrow}}{n_{\downarrow}} = \frac{P_{\uparrow}}{P_{\downarrow}} = \frac{e^{-\beta E_{\uparrow}}}{e^{-\beta E_{\downarrow}}} = e^{-\beta E_{\uparrow} + \beta E_{\downarrow}} = e^{-\beta (E_{\uparrow} - E_{\downarrow})} = e^{-\Delta E / (k_B T)} = e^{-h\nu / (k_B T)}$$

dove n_{upper} è il numero di spins nello stato a energia E_{upper} (μ opposto al campo), $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K è la costante di Boltzmann e T la temperatura.

Ad es., a $T = 298$ K, microonde di frequenza ESR standard $\nu \approx 9.75$ GHz danno $n_{\uparrow} / n_{\downarrow} \approx 0.998$, quindi il livello sopra (stato eccitato) è popolato poco meno che quello sotto (stato fondamentale).

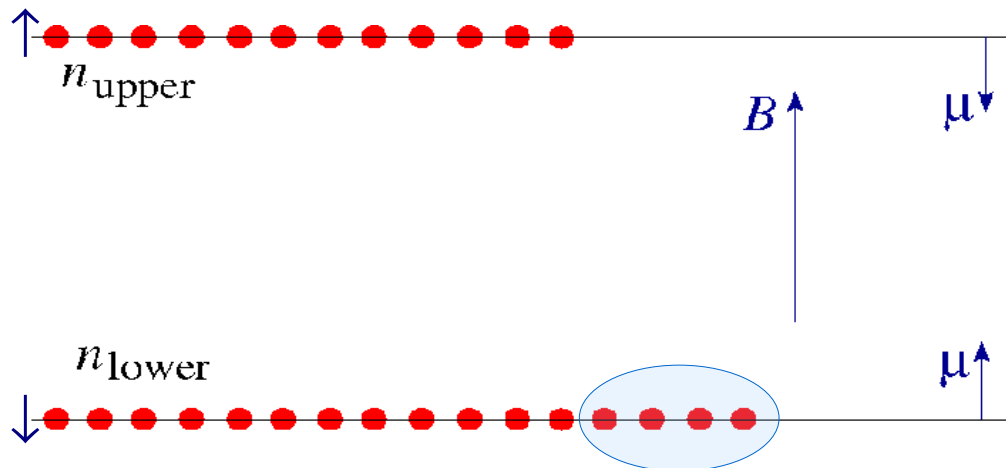
Intensità segnale NMR/ESR

(campo magnetico debole e alta temperatura)

L'**assorbimento** di energia dalle microonde risonanti viene proprio da questo piccolo **sbilanciamento di popolazione**.

In ESR, ed ancor più in NMR, $k_B T$ è grande rispetto alla separazione tra i livelli energetici (quasi degeneri), $\Delta E / k_B T \ll 1$, quindi le popolazioni sono simili: l'assorbimento risonante risulta proporzionale al numero di spin "spaiati":

$$n_{\downarrow} - n_{\uparrow} \simeq (N/2) \Delta E / (k_B T)$$



Per ottenere un segnale di risonanza forte servono **campi magnetici intensi** (grande ΔE) e **basse temperature** (piccolo $k_B T$)

Esempio: modelli statistici di catene molecolari (polimeri in soluzione)

Analisi statistica: media su tutte le configurazioni

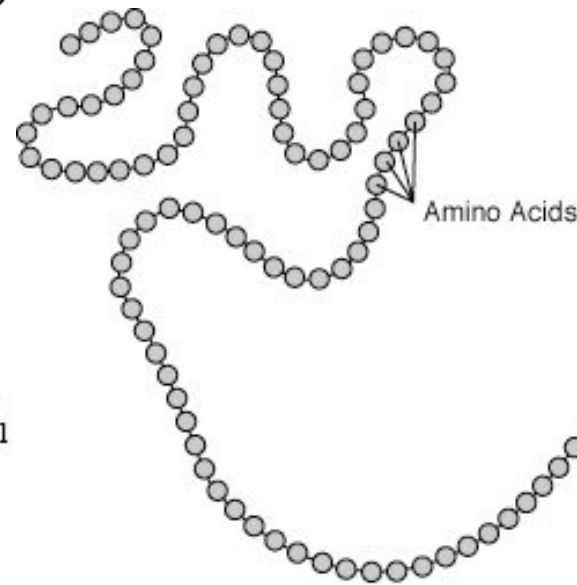
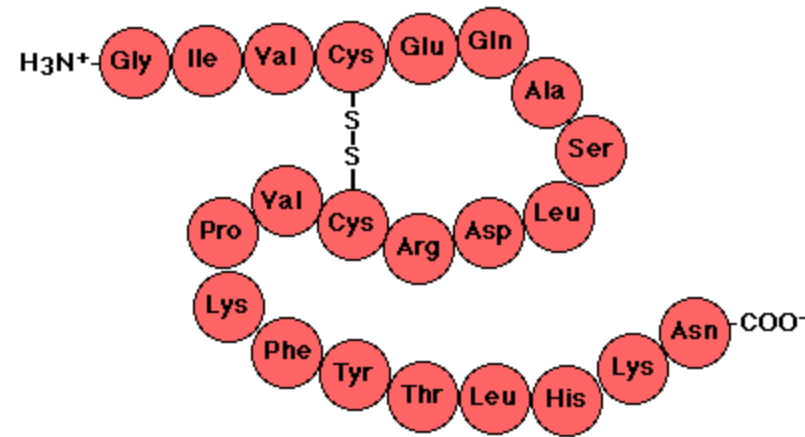
Si valutano proprietà legate ai gradi di libertà della catena (angoli e lunghezze di legame)

Le proprietà medie d'equilibrio di catena libera sono nettamente distinte da quelle dello stato nativo

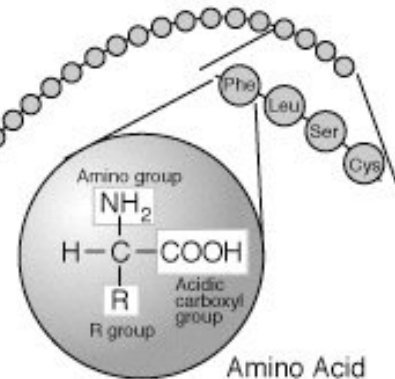
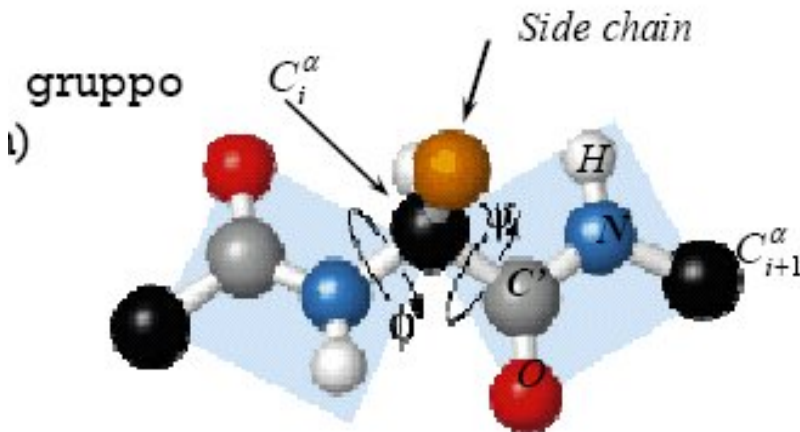
Questa classe di modelli è utile per lo studio dello stato **unfolded** (denaturato) di proteine, o per polimeri più semplici, ad es. polietilene $..-CH_2-CH_2-..$

I polipeptidi: catene molecolari

Un polipeptide (proteina) consiste in una lunga catena di aminoacidi, con grande libertà torsionale del legame:



Primary protein structure is sequence of a chain of amino acids



Catena molecolare

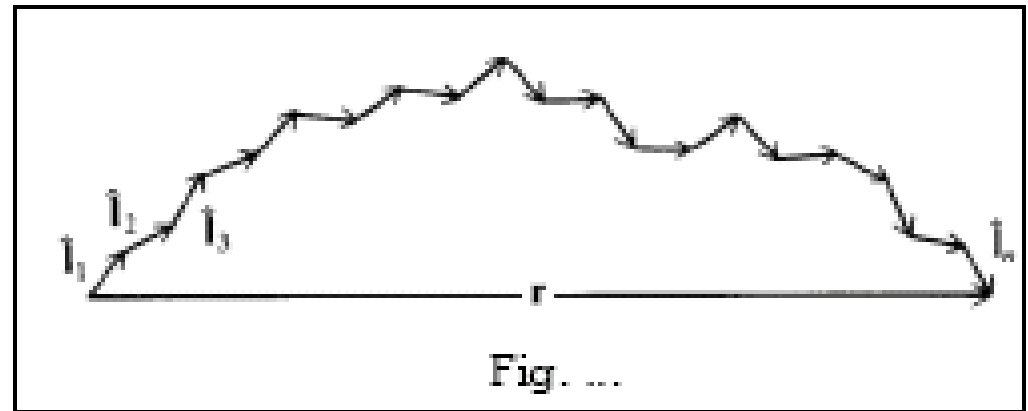
Un modello minimalista: $n+1$ palline che rappresentano un atomo o un gruppo di atomi del backbone (da 0 a n), distanze fissate $= l$ tra monomeri, con legami liberi di ruotare. Un modello di catena definito dalle n sbarrette descritte da vettori \vec{I}_i

La lunghezza totale “raddrizzata” è $= l n$ mentre il vettore “end-to-end” tra i monomeri estremi è

$$\vec{r} = \sum_{i=1}^n \vec{I}_i$$

Mentre la lunghezza quadrata “end-to-end” è

$$r^2 = \left(\sum_{i=1}^n \vec{I}_i \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^n \vec{I}_j \right) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j$$



Salvo motivi contrari, $\langle r_x \rangle = \langle r_y \rangle = \langle r_z \rangle = 0$

Distanza end-to-end

$$r^2 = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j$$

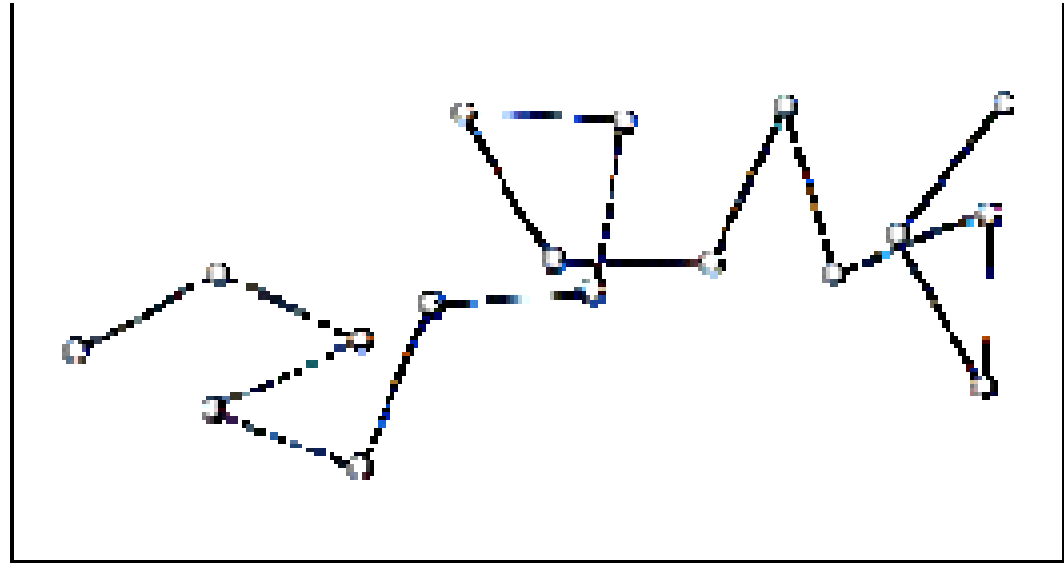
$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2 \sum_{j>i}^n \langle \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \rangle$$

Il calcolo del valor medio del quadrato della distanza end-to-end si traduce nel calcolo della proiezione media che ogni bond ha su tutti gli altri.

Quindi, i prodotti dipendono dai valori permessi agli angoli di rotazione tra i bonds i e j ; cioè l'orientazione del vettore I_i , rispetto al vettore I_j

Freely jointed chain

La catena freely jointed o random walk è un modello idealizzato in cui la direzione d'ogni bond è completamente scorrelata da ogni altro bond della catena.



Quindi, le conformazioni della catena sono descritte da un random walk (cammino casuale) in cui ogni passo, di lunghezza l , è fatto in una direzione casuale del tutto indipendente dal passo precedente

Random walk

$$\langle \vec{I}_i \cdot \vec{I}_j \rangle = 0$$

quindi $\sqrt{\langle r^2 \rangle} = l \sqrt{n}$

Vedendo la catena come il cammino seguito da una particella, il tempo t percorso tra il primo e l'ultimo step sarà proporzionale al numero n di passi fatti, n . Quindi

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \propto \sqrt{t}$$

Questa “legge di avanzamento dell'ubriaco” scoperta da Einstein (ed altri) costituisce una delle proprietà caratteristiche di tutte le particelle in “moto browniano” (per es., particella di soluto in un solvente o granello di polline in acqua).

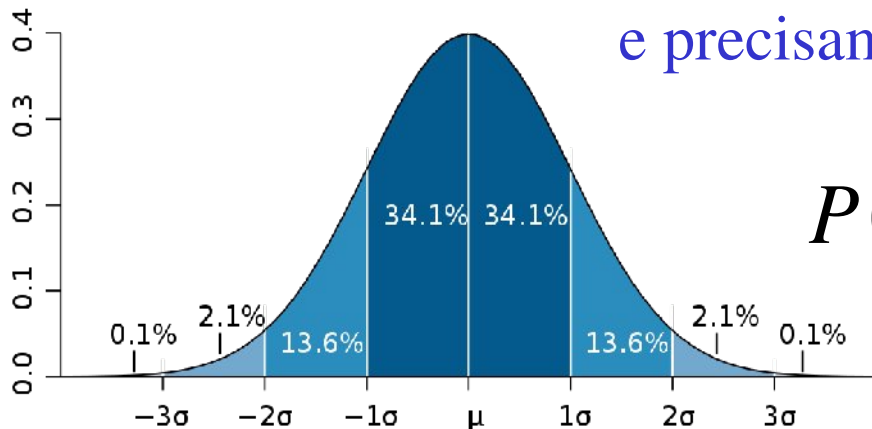
Distribuzione di lunghezze (grande n)

Nel limite di grande n lo spostamento lungo x è la somma di tanti spostamenti random tra $-l$ e l , che forma una gaussiana di varianza σ

$$\langle r_x^2 \rangle = \langle r_y^2 \rangle = \langle r_z^2 \rangle = \frac{l^2 n}{3}$$

e precisamente:

$$P(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi n l^2} \right)^{3/2} e^{-3|\vec{r}|^2/(2n l^2)}$$



Mancando le interazioni tra i vari monomeri l'energia di tutti gli stati della catena è sempre nulla: $U=0$.

Certi stati sono più frequenti di altri per una semplice questione di **entropia!**

Conseguenze dell'entropia

Normalmente si generano forze quando cambia un'energia. Invece in questo modello statistico si generano forze anche a energia U fissata (e nulla).

La cosa segue dal **primo principio**:

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta L$$

Quindi

$$\Delta L = \Delta Q$$

Ma (**secondo principio**)

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

$$\text{Con } S(\vec{r}) = \text{cost} + k_B \log(P(\vec{r})) = \text{cost} - k_B \frac{3|\vec{r}|^2}{2nl^2}$$

visto che l'entropia è il k_B x logaritmo del numero di microstati compatibili con un dato stato macroscopico qui caratterizzato da r (numero che è proporzionale alla probabilità del macrostato).

Una forza!

Il lavoro è una forza per uno spostamento $\Delta L = \vec{f} \cdot \Delta \vec{r}$

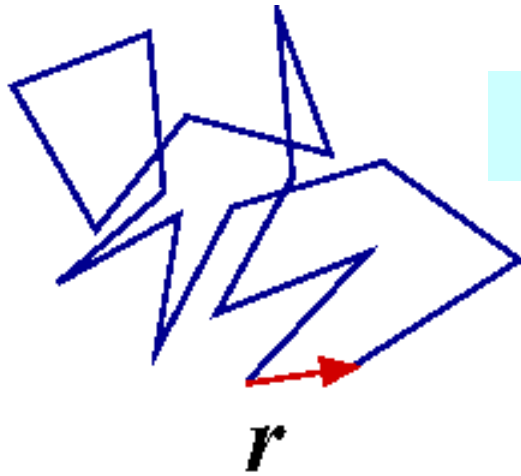
da cui
$$\vec{f} = \frac{\Delta L}{\Delta \vec{r}} = \frac{\Delta Q}{\Delta \vec{r}} = T \frac{\Delta S}{\Delta \vec{r}}$$

e sostituendo

$$\vec{f} = -k_B T \frac{3}{2n l^2} \frac{\Delta |\vec{r}|^2}{\Delta \vec{r}} = -\frac{3 k_B T}{n l^2} \vec{r}$$

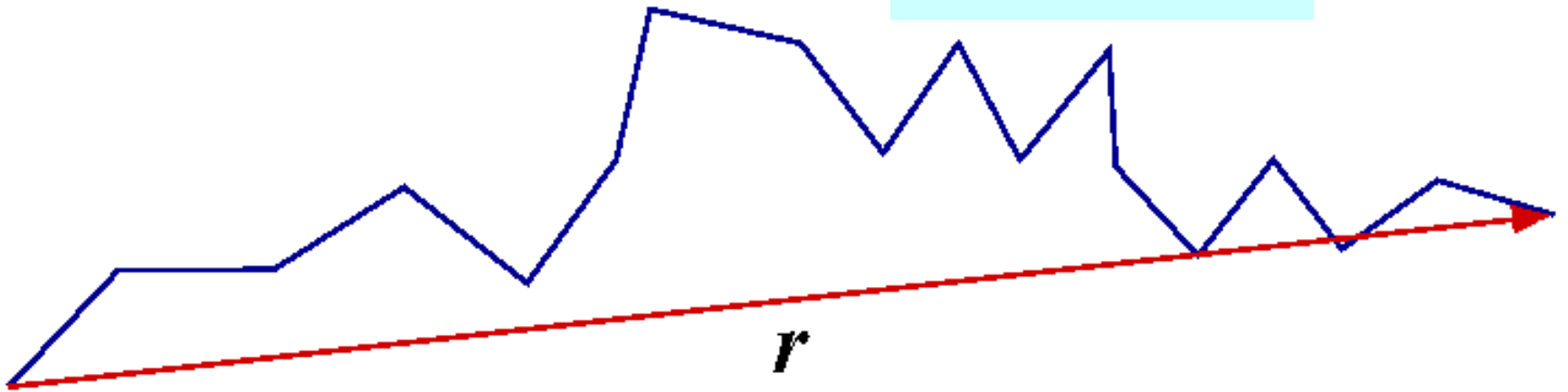
Sembra apparire una forza elastica che tende ad accorciare la catena: se fissiamo la lunghezza della catena, lei tende accorciarsi perché ci sono più microstati corrispondenti alla catena con estremi vicini che quando gli estremi sono lontani.

Pittorialmente...



molti microstati

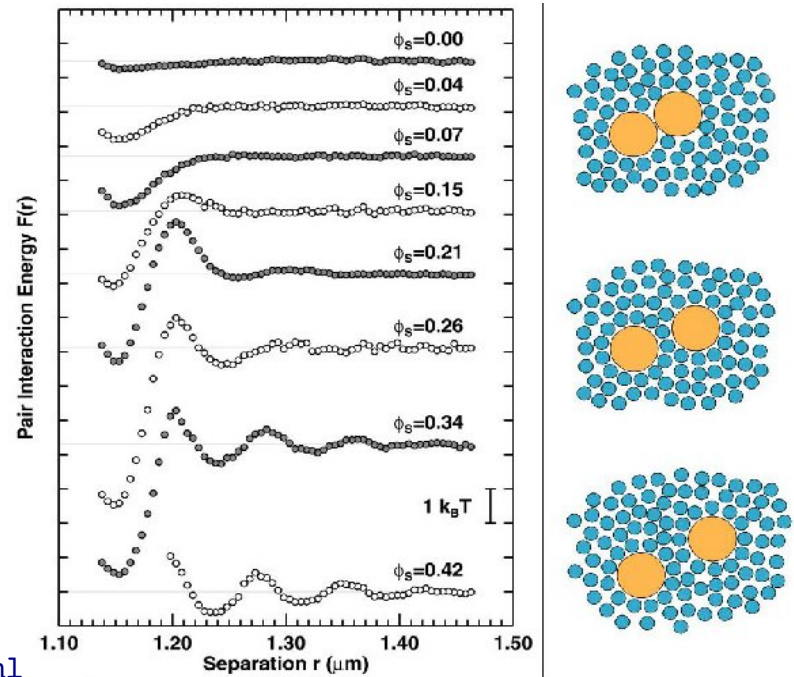
pochi microstati



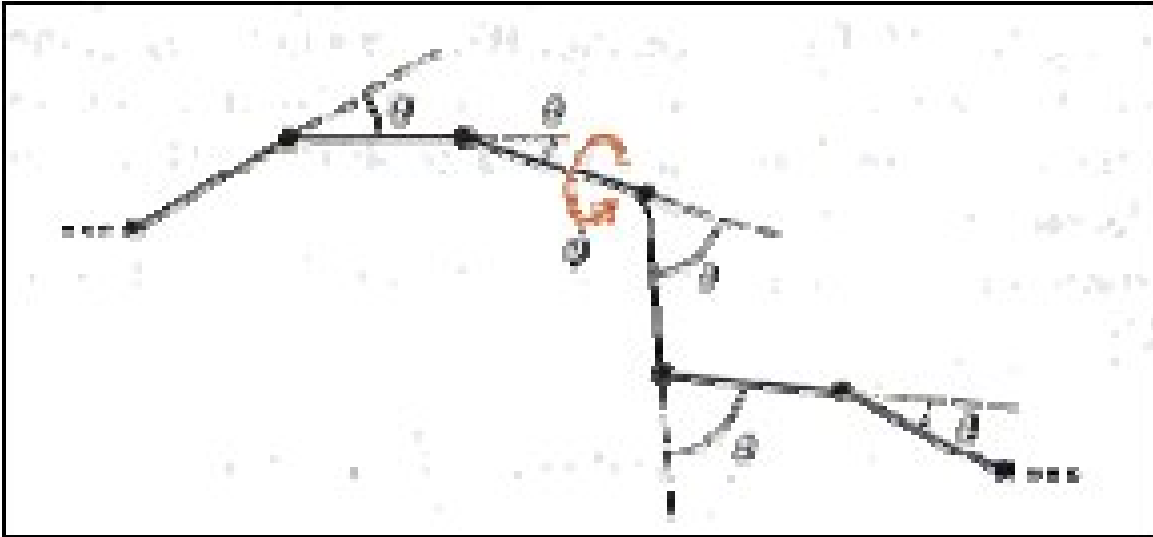
Forze entropiche

Sono forze comuni in natura. Ad es.:

- generano la pressione osmotica in presenza di gradienti di concentrazione;
- sono spesso responsabili della segregazione o cristallizzazione di “sfere dure” in sospensioni colloidali



Un modello un pochino più realistico: angoli fissi



$$\langle \vec{I}_i \cdot \vec{I}_{i+1} \rangle = l^2 \cos \theta.$$

L'angolo ϕ (purché libero di ruotare) non conta nella determinazione di r !

Notazione abbreviata: $\lambda = \cos \theta$.

$$\langle r^2 \rangle = nl^2 + 2l^2 \sum_{j>i} (\cos \theta)^{j-i} = nl^2 + 2l^2 \sum_{j>i} \lambda^{j-i},$$

Fatta la somma... risultato:

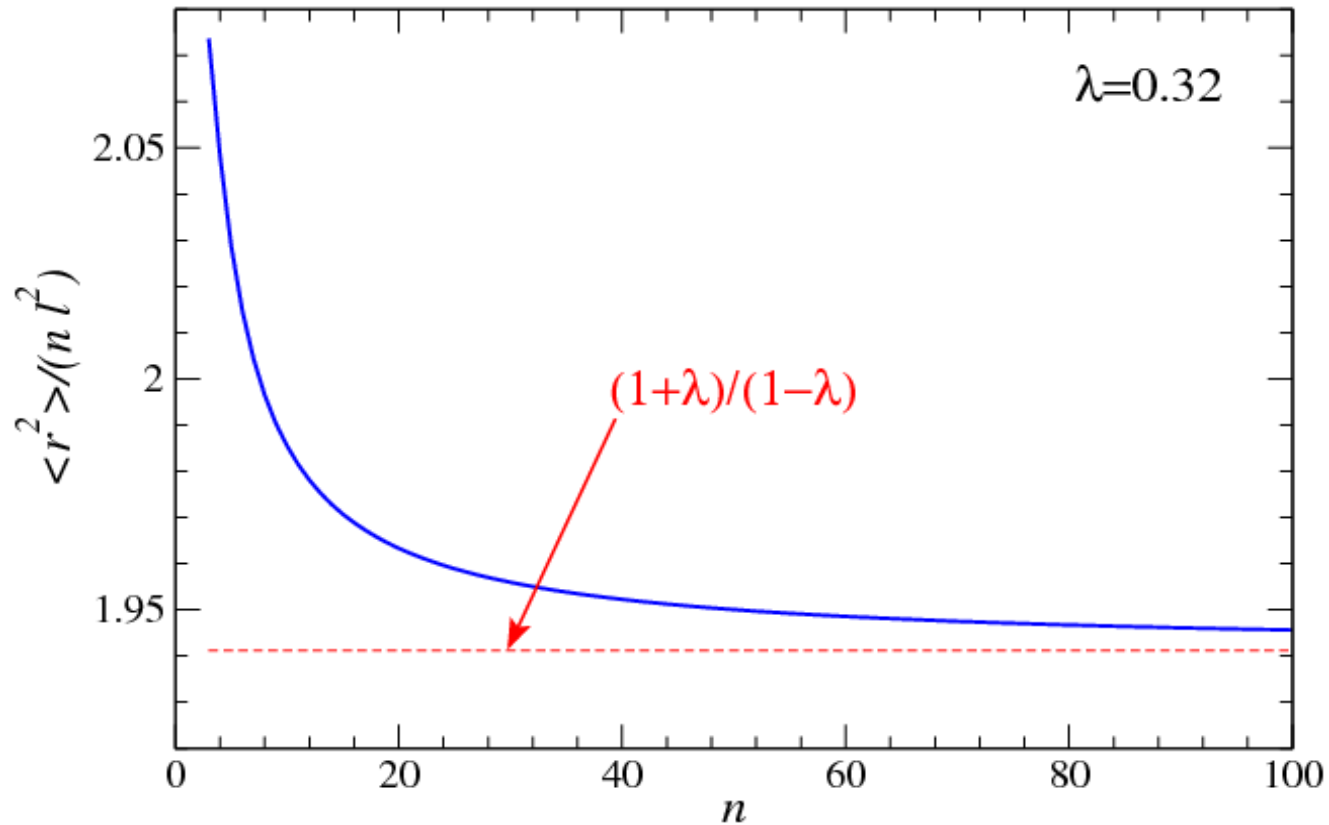
$$\langle r^2 \rangle = n l^2 \left[\frac{n(1+\lambda) - 2\lambda}{n(1-\lambda)} + \frac{2\lambda(1-\lambda^n)}{n(1-\lambda)^2} \right]$$

$\xrightarrow{n \text{ grande}}$

$$\langle r^2 \rangle \approx n l^2 \left(\frac{1+\lambda}{1-\lambda} \right) \propto n l^2$$

Rispetto al banale random walk: un semplice aumento del coefficiente di crescita davanti a $n^{1/2}$

Controllo



$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle}{nl^2} \xrightarrow{n \rightarrow \infty} C_\infty = \frac{1+\lambda}{1-\lambda}$$

Catene reali

Gli effetti di **volume escluso** sono legati al fatto che quando due unità della catena si trovano a piccole distanze, nascono delle interazioni repulsive che si oppongono al loro ulteriore avvicinamento.

$$E_{ex} \approx k_B T \cdot \frac{nv_{ex}}{r^3} \cdot n = k_B T v_{ex} \frac{n^2}{r^3}$$

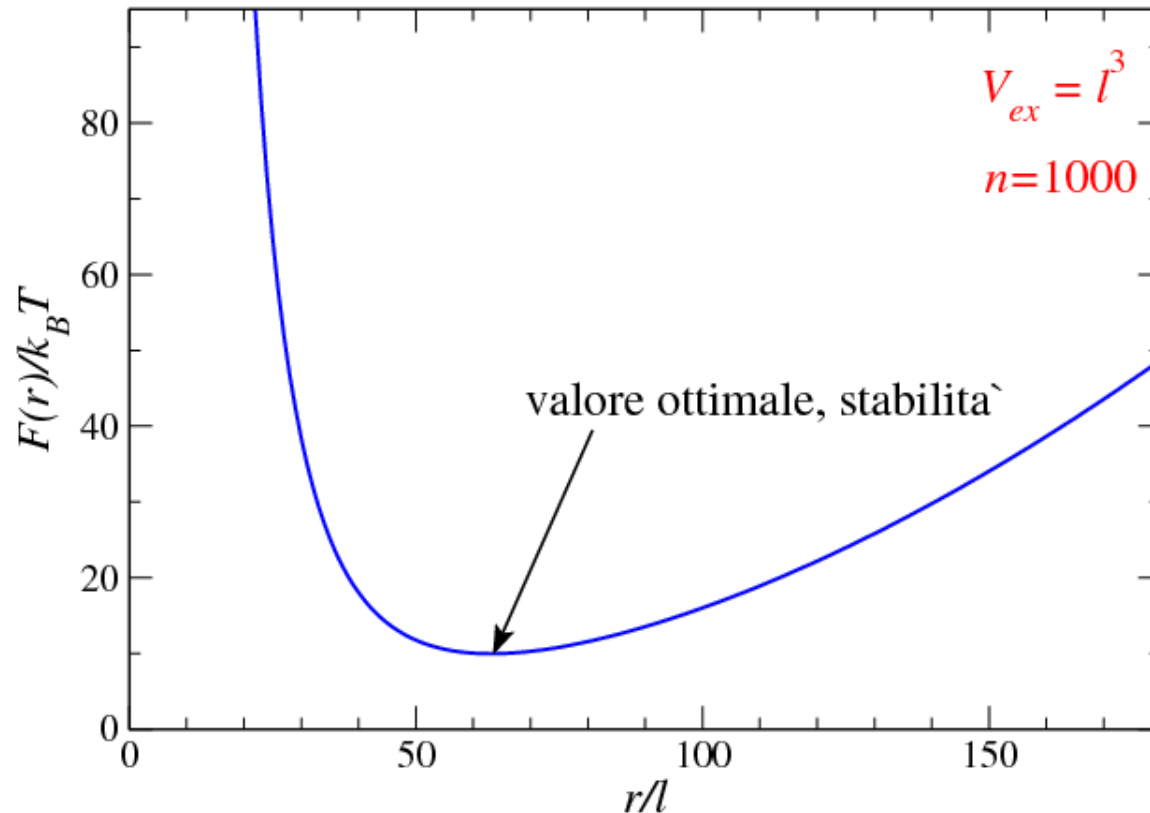
L'energia repulsiva associata alle interazioni di volume escluso è proporzionale alla densità delle n unità che formano la catena e a n stesso.

La proporzionalità con $k_B T$ qualifica questo termine come entropico, dovuto alla riduzione di configurazioni quando il polimero si accorcia troppo.

Effetti di volume escluso su r

F = energia libera della catena:

$$F(r) = U - TS = k_B T \frac{V_{ex} n^2}{r^3} - T \left(-k_B \frac{3r^2}{2nl^2} \right) = k_B T \left(\frac{V_{ex} n^2}{r^3} + \frac{3r^2}{2nl^2} \right)$$



Calcolo della stabilità

F minima: condizione di stabilità (energia minima, entropia massima):

$$0 = \frac{dF(r)}{dr} = k_B T \left(-\frac{3V_{ex} n^2}{r^4} + \frac{3r}{nl^2} \right) = \frac{3k_B T}{r^4} \left(-V_{ex} n^2 + \frac{1}{nl^2} r^5 \right)$$

Soluzione dell'equazione: $r^5 = V_{ex} l^2 n^3$

cioè $r \simeq \sqrt{\langle r^2 \rangle} = (V_{ex} l^2 n^3)^{1/5} \propto n^{3/5} = n^{0.6}$

Il termine di volume escluso $\sim r^{-3}$ si oppone a quello entropico $\sim r^2$ e tende a favorire **catene più estese**.

Catene estese

Una differenza relativamente modesta:

catena freely jointed ideale

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \propto n^{0.5}$$

$$n = 1000: \quad r = 31.5 \text{ l}$$

$$n = 1000000: \quad r = 1000 \text{ l}$$

catena estesa (volume escluso)

$$\sqrt{\langle r^2 \rangle} \propto n^{0.6}$$

$$n = 1000: \quad r = 63 \text{ l}$$

$$n = 1000000: \quad r = 3981 \text{ l}$$