

SUNTO

SISTEMA ISOLATO ↔ ENSEMBLE
MICROCANONICO

VARIABILI TERMODINAMICHE

$$N, V, E$$

ENTROPIA

$$S = S(N, V, E)$$

va relazionata con dinamiche scopibili tutto

MECANICA (STATISTICA)

FISSO UN ERRORE PER E

SP. FASI ACCESSIBILE

$$\Gamma_E = \{ (q, p) : H \in (E, E+\Delta) \}$$

$$q \in \Lambda \quad |\Lambda| = V$$

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} U(q_i - q_j)$$

MISURA DI GIBBS MICROCANONICA

$$\mu_E(dq, dp) = \frac{1}{|\Gamma_E|} \int_{H(q,p) \in (E, E+\Delta)} dp dq$$

$|\Gamma_E|$
A volume sp. fasi
accessibile

$$S = k \lg |\Gamma_E|$$

dipende poco da Δ ,
ma poco

TEO (ESISTENZA LIMITE TERMODINAMICO)

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} k \lg |\Gamma_E| \quad \text{(entropia per particella)}$$

~~mult > costante~~

qualche baco

• Dipendenti di S da N

CAS PERFETTO $H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$

$$|\Gamma_E| = \text{Vol } \{ H < E \}$$

$$= V^N \quad | \text{ PAUTA } \text{ RAGGIO } \sqrt{2mE} \text{ in dimensione } 3N \}$$

$$= V^N (2mE)^{\frac{3}{2}N} \cdot \frac{\omega_{3N}}{N} \rightarrow \text{superf. a sfera in } \mathbb{R}^{3N} \text{ UNITA}$$

$$\omega_m = \frac{2 \pi^{m/2}}{\Gamma(\frac{m}{2})} \text{ funt. Eulero}$$

$$\Gamma(\frac{n}{2}) = (\frac{n}{2} - 1)! \sim \hat{c} \text{ stirlif } (\frac{n}{2})^{\frac{n}{2}} e^{-\frac{n}{2}} \dots$$

$$S = k \log |\Gamma_E| = kN \log V + \frac{3}{2} kN \log E$$

$$\bullet - \frac{3}{2} kN \log N + O(N)$$

è un disastro⁻¹

Si Bisogna riveder il modo di contare lo SP delle fasi accessibili

È meglio considerare le molecole del gas indistinguibili

$$|\Gamma_\epsilon| = \frac{1}{h!} \int_{E < H(q,p) < E+\epsilon} dp dq$$

questo produce un $\sim N \ln N$ in S
 che giustifica miracolosamente la termodinamica
 del gas perfetto.

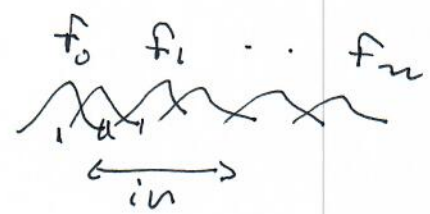
⑥ Ruolo della probabilità

Le leggi della termodinamica non hanno
 alcun contenuto probabilistico, sono certe
 ed è il ruolo della probabilità.

Gli osservabili termodinamici sono particolari
 (additivi)

Non giuro dove si trova una singola molecola
 (che avrà sicuramente fluttuazioni)
 ma piuttosto la densità media

$$O_{\text{tem}} = \sum_{i=1}^n f_i$$



se le f_i fossero
 v.a. indip

$$f_i = \sum_{\text{traslazioni}} f_0$$

$$O_{\text{tem}} \sim n \quad \text{ma} \quad \sqrt{\text{Var } O_n} \sim \sqrt{n}$$

ovvero Ω_{em} è essenzialmente costante rispetto alla misura di Gibbs

Non saranno indip, ma basta due le correlazioni siano sensibili

$$\sum_i \text{cov}(f_0, f_i) < +\infty$$

Dimostrare che questo effettivamente capita
 sarà un problema per noi

• Perché la misura di Gibbs descrive effettivamente l'equilibrio termodinamico?

È un problema di dinamica Hamiltoniana con molti gradi di libertà

[Teoria ergodica, sistemi dinamici, - -
 sono sostanzialmente nati per rispondere a questa domanda]

Argomento canonico "ipotesi ergodica"

In effetti quando misuro un osservabile ω valuto la sua media temporale

$$\frac{1}{T} \int_0^T F(t) dt \quad [F(t) \text{ evoluto di } F \text{ con il flusso di fase Ham. }]$$

ora se T è grande e vale l'ergodicità

$$\frac{1}{T} \int_0^T F(H) \approx \mu(P)$$

misura invariante del sistema Ham.

\Rightarrow (!) misura di Gibbs

N.B. se ci sono alti integrali prima della l'energia non può essere uno

eppure part. indep ci hanno prodotto la termodinamica del gas perfetto!

Sinai 170 dimostra che l'ipotesi ergodica è effettivamente vero per un.k. elastici tra due particelle (o biliardi con ostacoli convessi)

.....

Quanto grande T ?

se $N \sim 10^{23}$

il tempo di rilassamento all'equilibrio sarà ben più grande dei tempi caratteristici spintabili.

Dobbiamo trovare una f !

de $N \sim 10^{23}$!

(5)

" gli osservabili termodinamici sono
sostanzialmente costanti sullo sp. delle
fasi "



Flusso di fase
Ham

Per raggiungere l'equilibrio deve rispettarsi T
che sia anche bene in fine per lo sp
delle fasi

me

se l'osservabile è praticamente costante
(a parte zone di misura piccole)
dopo un t piccolo (sperimentale)
la media ~~tra~~ ergodica ~~è~~ la fra-
zione ~~di~~ equilibrio

Sarebbe bello precisare questo discorso
con un'affermazione precisa di
matematica

.....
sostanzialmente giusto !

3. ENSEMBLE CANONICO

(6

Sistema $\#$ $\#$ in un bagno
termico

• variabili termodinamiche N, V, T

(l'energia non è più conservata, ma si
scambia con ~~il~~ il bagno)

Potenziale termodinamico

$F = F(N, V, T)$ Energia libera (di Helmholtz)

$$F = U - TS$$

\uparrow energia \uparrow entropia

N.B. Bisogna scegliere le variabili giuste

• Sistema a bagno + Ambiente = Sistema isolato

H_1, N_1

H_2, N_2

$H_1 + H_2 + \text{trascurabile}$

$N_2 \gg N_1$ ma N_1 grande

$$\bar{E} < H_1 + H_2 < \bar{E} + \Delta$$

Usiamo Gibbs microcanonico con \bar{E}

per sistema + bagno e marginali $\#$ $\#$ sul sistema

Prob (1 ∈ dq, dp) ∝ ∫ dp₂ dq₂
 E < H₁ + H₂ < E + Δ

= dq₂ dp₁ ∫_{E < H₁ + H₂ < E + Δ} dp₂ dq₂

" | Γ² (E - E₁) |
 ← sistema 2
 ↑ energia di 1
 Vol. sp. fasi possibile

= dq₁ dp₁ e^{1/k} S⁽²⁾(E - E₁)

ora E₁ << E

S⁽²⁾(E - E₁) = S⁽²⁾(E) - $\frac{\partial S^{(2)}}{\partial E}$ | E₁

è costante = 1/T (temperatura del bagno)

∝ dq₁ dp₁ e^{-1/kT} H₁(q₁, p₁)

Misura di Gibbs canonica

Scatigno
 molecole
 indistinguibili

ρ(dq dp) = 1/z ∫_{H₁} e^{-βH(q,p)} dq dp, β = 1/kT

z = ∫_{H₁} dq dp e^{-βH(q,p)} / Funzione di Partizione

legame con la termodinamica

(8)

$$F = -\frac{1}{\beta} \log Z$$

$$Z = Z(N, U, T)$$

$$\beta = 1/kT$$

in FKi

$$Z = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta H} dp dq = \int e^{-\beta H + \beta F} dq dp$$

derivo rispetto a β

$$0 = \int e^{-\beta H + \beta F} (-H + F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta})$$

$$\Rightarrow \langle H \rangle + F + \beta \frac{\partial F}{\partial \beta}$$

"
media di H
nel canonic

$$\beta = 1/kT$$

$$\frac{\partial F}{\partial \beta} = -kT^2 \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$F = \langle H \rangle - \beta \frac{\partial F}{\partial \beta} = \langle H \rangle + \frac{1}{kT} kT^2 \frac{\partial F}{\partial T}$$

$$= \underbrace{\langle H \rangle}_U + T \frac{\partial F}{\partial T}$$

U

equivalente a

$$F = U - TS$$

particelle indep. nel canonico:

19

$$Z = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta H} dq dp \quad H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

$$= \frac{1}{N!} \left(\int dq \right)^N \left(\int e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp \right)^N$$

$$= \frac{1}{N!} V^N \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2 N}$$

molto più facile.

• Fluttuazioni di energia nel canonico

$$\rho_{\text{can}}(dq, dp) \propto e^{-\beta H} \quad H \sim N$$

in effetti H fluttua poco

$$U = \langle H \rangle = \frac{1}{Z} \int e^{-\beta H} H dp dq$$

$$= \int e^{\beta(F-H)} H dp dq$$

derivare rispetto a β

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \int e^{\beta(F-H)} H \left\{ (F-H) + \underbrace{\beta \frac{\partial F}{\partial \beta}}_{= -T \frac{\partial F}{\partial T}} \right\}$$

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \langle H(U-H) \rangle = - \langle \mathcal{C}(H-U)^2 \rangle$$

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$$

ovvero

10

$$\text{Var}(H) = - \frac{\partial U}{\partial \beta} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 C_V$$

↑
calore
specifico

$$H \propto N \quad \text{Var}(H) \propto N$$

$$\Rightarrow \text{fluttuazioni di } H \sim \sqrt{N}$$

Equivalenza degli ensemble statistici

"I valori medi di osservabili termodinamiche sono sostanzialmente gli stessi se calcolati nel microcanonico o canonico"

sarà un trucco da dimostrare

4. ENSEMBLE GRAN CANONICO

Parti permeabili, il numero di particelle può cambiare

Variabili termodinamiche

$$z \quad (= \text{attività})$$

$$\mu \quad (= \text{potenziale chimico})$$

$$T, V$$

Spazio delle fasi

$$\Gamma = \int_{H=0}^{+\infty}$$

SP delle fasi a N particelle

misura di Gibbs gran canonica

μ_{GC} se ristretto a T_N

$$\propto \frac{z^N e^{-\beta H}}{N!}$$

Funzione di partizione (gran canonica)

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{+\infty} \frac{z^N}{N!} \int_{\Gamma_N} dq d\beta e^{-\beta H}$$

legge con la termodinamica

$$PV = \beta \text{lg } \mathcal{Z}$$

$$\text{lg } \mathcal{Z} = \text{pressione}$$