

Insieme Canonico

risultato principale

$$F = -k_B T \ln Z$$

$$Z = \int \frac{d^3p d^3q}{h^{3N} N!} e^{-\beta H} \quad \begin{array}{l} \# \text{ stati massicci} \\ \text{per stato massiccio } T, V, N \end{array}$$

dalla termodinamica

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{TN} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{VN}$$

alternativamente posso calcolare S ed anche Z

Gas Perfetto Classico Canonico

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m}$$

$$Z = \int \frac{\prod_i d^3p_i d^3q_i}{N! h^{3N}} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} = \left(\frac{1}{h^3} \int d^3p d^3q e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right)^N \frac{1}{N!}$$

si fattorizza

tutto uguale!
non dipende da q

$$Z = \frac{1}{N!} \underbrace{V \int \frac{d^3p}{h^3} e^{-\beta p^2 / 2m}}_{Z^{(1)} \text{ di 1 particella}} \quad \int d^3q = V$$

si fattorizza nelle componenti!

$$\left(\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dp}{h} e^{-\beta p^2 / 2m} \right)^3$$
$$\left(\frac{1}{h} \sqrt{2\pi m / \beta} \right)^3 = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2}$$

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

deve essere adimensionale

$$\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{\lambda_{DB}^3}$$

λ_{DB} è una lunghezza
LUNGHEZZA D'ONDA
TERMICA DI DE BROGLIE

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

come ordine di grandezza è la lunghezza d'onda associata ad una particella dotata di impulso

però $\sqrt{\langle p_x^2 \rangle} = \sqrt{m k_B T}$ ← dalle distrib. di Maxwell
media termica

$$f(\vec{p}) = A e^{-\beta \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

s. fattorizzo

$$f(p_x) = A e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} \quad \text{gaussiana a media nulla e che ha come } \sigma^2 = m k_B T = \langle p_x^2 \rangle$$

$$p_x = \hbar k_x \quad (\text{in } d=1)$$

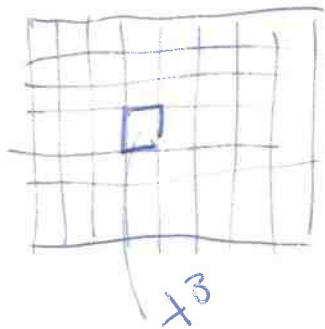
$$p_x = \hbar \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{h}{\lambda}$$

$$\downarrow$$

$$\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}$$

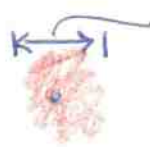
$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{\langle p_x^2 \rangle}} = \frac{h}{\sqrt{m k_B T}} = \sqrt{2\pi} \lambda_{DB}$$

$$Z = \left(\frac{V}{\lambda^3}\right)^N \frac{1}{N!}$$



$\frac{V}{\lambda^3}$ è il numero di celle
 nello spazio reale
 (non in quello delle fasi)
 associato ad un stato di
 una particella

2 particelle separate da una
 distanza $\gg \lambda$ possono considerarsi
 classiche



λ fluttuazioni
 quantistiche
 della posizione

in un regime classico cioè nel regime nel quale
 il calcolo classico è appropriato

$$l \gg \lambda$$

l è la distanza media fra le particelle

$$l = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

$$\frac{l^3}{\lambda^3} = \frac{V}{N\lambda^3} \gg 1 \text{ regime classico}$$

$$\frac{V}{\lambda^3} \gg N \gg 1$$

per N_2 a $300^\circ K$

$$m \approx 28 \times \underset{\substack{\uparrow \\ \text{proton}}}{m_p} = 28 \times 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ s.l.}$$

$$k_B T = 3 \cdot 10^2 \cdot \underbrace{1,38 \cdot 10^{-23}}_{k_B}$$

$$\lambda_{DB} \approx 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad 0,2 \text{ \AA} !!$$

λ entra solo nel calcolo di F se voglio calcolare
una misura come l'energia, a misura λ non
c'entra (e nemmeno $h \dots$)

$$U = \langle H \rangle = \langle \sum_i^N \underset{\substack{\uparrow \\ \text{separabile}}}{\frac{p_i^2}{2m}} \rangle = N \langle \underset{\substack{\downarrow \\ \text{me partecolo}}}{\frac{p^2}{2m}} \rangle \underset{\substack{\downarrow \\ \text{quasi}}}{}$$

è più generale

$$\text{se } H = \sum H^{(i)} \quad \text{separabile}$$

$$\langle H \rangle = N \langle H^{(1)} \rangle$$

La media termodinamica delle distribuzioni canoniche

$$\rho(\{p_i, q_i\}) = A e^{-\beta H(\{p_i, q_i\})}$$

per il gas perfetto \downarrow a fattori

$$\rho = A \prod_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}}$$

ogni impulso è distribuito con Maxwell

$$\langle H \rangle = N \left\langle \frac{P^2}{2m} \right\rangle = N \frac{1}{2m} (\langle p_x^2 \rangle + \langle p_y^2 \rangle + \langle p_z^2 \rangle)$$

$$3 \langle p_x^2 \rangle = 3 m k_B T$$

$$\langle H \rangle = N \frac{1}{2m} 3 m k_B T = \frac{3}{2} N k_B T$$

possiamo calcolare S in 2 modi

$$S' = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

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

$$\uparrow F = U - TS$$

Nel secondo modo ho

$$S = \frac{1}{T} \left\{ \frac{3N}{2} k_B T + k_B T \ln \left(\frac{V^N}{\lambda^{3N} N!} \right) \right\}$$

$$\ln \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \right]$$

per $T \rightarrow 0$ verifica del 3° principio? $S(T \rightarrow 0) = 0$

$$S = \frac{1}{T} \left(\frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B T \ln T + \text{const} \right)$$

$$= \frac{3N}{2} k_B T + \frac{3N}{2} k_B \ln T + \frac{\text{const}}{T} \quad \text{NO!}$$

perché? perché per $T \rightarrow 0$ il gas ~~diviene~~ non può
considerarsi classico!

p.e. se le particelle sono bosoni vanno
tutte nello stato fond di spin 0 parabolico
e $S=0$ le stesse cose per i fermioni!

Esprimiamo S come funzione di $E = U = \langle H \rangle$

$$\frac{3N}{2} k_B T = E \quad k_B T = \frac{2E}{3N}$$

$$S = \left(\frac{3N}{2} k_B \right) + k_B \ln \left[\frac{V^N}{N!} \left(\frac{4\pi m}{h^2} \frac{2E}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} \right]$$

$$\frac{3N}{2} k_B \ln e$$

Stirling $N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \sim 1$

$$S = k_B \ln \left[\left(\frac{Ve}{N} \right)^N \left(\frac{4\pi me}{3h^2} \frac{E}{N} \right)^{\frac{3N}{2}} \right] \quad \text{Sackur Tetrode}$$

intensivo

$S \propto \ln (\text{intensivo})^N = N \ln (\text{intensivo}) = \text{estensiva!}$

è estensiva solo per merito di $N!$