

"Riduzione" della probabilità

se A e B sono 2 variabili aleatorie continue

$f^{(2)}(A, B)$ è la loro distribuzione normalizzata

se

$$f^{(2)}(A, B) = \frac{Z(A, B)}{\int dA dB Z(A, B)}$$

— $Z(A, B)$ — Probabilità Configurazione A, B
— $\int dA dB Z(A, B)$ — Probabilità totale

infatti siccome $\int dA dB Z(A, B)$ è un numero allora

$$\int dA dB f^{(2)}(A, B) = 1$$

adesso se voglio la distribuzione della sola variabile A devo integrare su B

$$f^{(1)}(A) = \int dB f^{(2)}(A, B)$$

ed ho che naturalmente

$$\int dA f^{(1)}(A) = 1$$

Maxwell

$$f^{(4)}(A) = \frac{\int dB Z(A, B)}{\int dA dB Z(A, B)}$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

adesso se conosco il peso totale Z e l'integrale

posso determinare $f(\vec{p}_1)$ e l'impulso di una

particella assegnando le 3 variabili relative

ad A ed il resto a B

$$A \equiv \vec{p}_1 \quad B \equiv (\vec{p}_2, \vec{p}_3, \dots, \vec{p}_N)$$

$$f(\vec{p}_1) = \frac{\int \prod_{i=2}^N d\vec{p}_i \Delta(E-H)}{\left(\int \prod_{i=1}^N d\vec{p}_i \Delta(E-H) \right) \Delta\Gamma} \quad H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} = \frac{p_1^2}{2m} + \sum_{i=2}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

L'entropia secondo Boltzmann è

$$S' = k_B \ln \frac{\Delta\Gamma}{N! h^{3N}} = k_B \ln \frac{\Delta\Gamma}{C_N}$$

$$e^{S'/k_B} C_N = \Delta\Gamma$$

Make numerator $\rightarrow$

$$\int \frac{1}{\Gamma_N} \Delta \left(E - \frac{p_1^2}{2m} - H^{(N-1)} \right) = \Delta \Gamma_{N-1} \left(E - \frac{p_1^2}{2m} \right)$$

$$f(p_1) = \frac{\Delta \Gamma_{N-1} \left(E - \frac{p_1^2}{2m} \right)}{\Delta \Gamma_N(E)} = \underbrace{\frac{C_{N-1}}{C_N}}_A e^{\frac{1}{k_B} [S(E - \frac{p_1^2}{2m}) - S(E)]}$$

$$S(E - \frac{p_1^2}{2m}) = S(E) - \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)}_{1/T} \frac{p_1^2}{2m}$$

$$f(p_1) = A e^{-\frac{1}{k_B T} \frac{p_1^2}{2m}} \quad \text{distributione de Maxwell!}$$

The maxwell-Boltzmann distribution

La distribuzione di Maxwell-Boltzmann

distribuzione della velocità di 1 particella

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \sum_i H^{(1)}(p_i)$$

$$f(\vec{p}_1) = A e^{-\frac{p_1^2}{2mk_B T}} = A e^{-\beta \frac{p_1^2}{2m}} \quad \beta = 1/k_B T$$

una qualsiasi! Normalization

energia di 1 particella

Generalization

$$H = \sum_i H^{(1)}(p_i, q_i) \quad \text{Hamiltoniane separabili}$$

$$H = H^{(1)}(p_1, q_1) + \sum_i H^{(1)}(p_i, q_i)$$

ripetendo il ragionamento precedente

$$f(\vec{p}_1, \vec{q}_1) = A e^{-\beta H^{(1)}(p_1, q_1)}$$

esempio per un oscillatore armonico classico
a $d=1$

$$H^{(1)} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2$$

$$f(p, q) = e^{-\beta \left(\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \right)} A$$

ma anche di più

un'interazione con potenziale

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = e^{-\beta \left[\frac{p^2}{2m} + \underbrace{\phi(\vec{q})}_{\text{potenziale esterno}} \right]} A$$

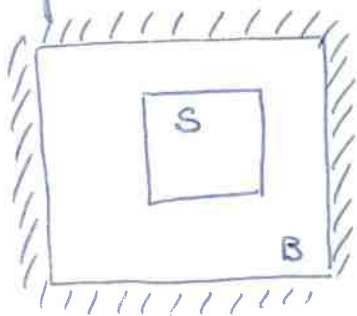
posizione e velocità sono indipendenti

statisticamente per un sistema classico

$$f(\vec{p}, \vec{q}) = A e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} e^{-\beta \phi(\vec{q})} = g(\vec{p}) h(\vec{q})$$

Generalizziamo ancora ----- Ensemble Canonico

Il Hamiltoniano non zero in generale separabile



S+B isolato

ma S interagisce con B!

$$H = H_S(p_S q_S) + H_B(p_B q_B) + H_{SB}$$

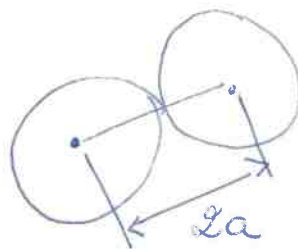
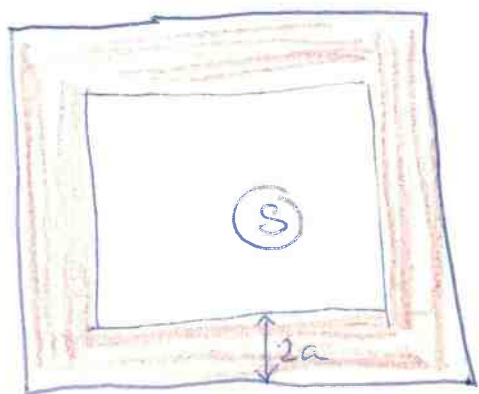
$$g(p_S q_S) = \frac{\int dq_B dp_B \Delta(E - H_S(p_S q_S) - H_B(p_B q_B) - H_{SB})}{\int dq_B dp_B \int dp_S dq_S \Delta(E - H_S - H_B - H_{SB})}$$

Ma se (S) è grande e (B) lo è
ancora di più e se le forze fra le
particelle di (S) e quelle di (B) sono
a corto raggio

Forza di superficie fra (S) e (B)

(B)

$a = \text{raggio d'azione fere}$



le particelle di (S) che possono interagire con (B) si trovano nelle zone vicine alla superficie

Estensività e ordine di grandezza

potenziale di interazione

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \quad i=1, N$$

quanti termini ci sono? nella somma?

$$\frac{N(N-1)}{2}$$

quello V è di ordine $N^2 \Rightarrow \text{No!}$

con fere a corto raggio

$$\phi(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \neq 0 \text{ solo se } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| < 2a!$$

per un fissato $\vec{r}_i$ quanti $\vec{r}_j \neq i$ sono a tale distanza

$$\rho = \frac{N}{V} \quad N = \rho V \quad N(|\vec{r}_i - \vec{r}_j| < 2a) = \rho (2a)^3$$

$\uparrow$ extensive $\uparrow$ intensiva

$$V = N \left(\frac{N-1}{2} \right) \rightarrow N \rho (2a)^3 \sim N \text{ extensive!}$$

ma allora

$$H_{SB} \sim N_{int} \rho (2a)^3$$

↑
particelle che stanno nel volume rosso!

$$N_{int} = \rho V_{int}$$

$$V_{int} = (2a)^2 S'$$

↑
surface!

da cui $H_{SB} \sim \rho^2 (2a)^4 S'$

Ma invece $H_S \sim N_S$ $H_B \sim N_B$

$$H = H_S + H_B + H_{SB}$$

$\begin{matrix} \text{---} & \text{---} \\ \text{N}_S & \text{N}_B \\ \uparrow & \uparrow \\ \rho V_S & \rho V_B \\ \underbrace{\hspace{2cm}} \\ \text{Volume} \\ \text{estensivo} \end{matrix}$

$\begin{matrix} \text{---} \\ S' \\ \underbrace{\hspace{2cm}} \\ \text{surface} \\ \underbrace{\hspace{2cm}} \\ \text{non estensivo} \end{matrix}$

All'equilibrio
possiamo
trascurare
 H_{SB}

Ma solo all'equilibrio!



Solo attraverso le interazioni
di superficie si instabilisce

grazie al fatto che li interassono a costo
raggio danno luogo a forze superficiali

$$\mathcal{P}(p_S q_S) = \frac{\int dq_B dp_B \Delta(E - H_S(p_S q_S) - H_B(p_B q_B) - H_{SB})}{\int dp_S dq_S \int dp_B dq_B \Delta(E - H_S - H_B - H_{SB})}$$

$\nearrow$
 costante di normalizzazione

ricordando la definizione di Boltzmann di Entropia

$$\frac{\int dp dq \Delta(E - H(p, q))}{h^{3N} N!} = e^{\frac{S(E)}{k_B}}$$

$\underbrace{h^{3N} N!}_{\text{costante}}$

$$\int dp_B dq_B \Delta(E - H_S(p_S q_S) - H_B(p_B q_B)) \propto e^{\frac{S(E - H_S)}{k_B}}$$

H_S	H_B	il bagno è molto più grande del sistema
ζ	ζ	
$N_S \ll$	N_B	

inoltre $E \approx E_B + E_S$ è l'energia totale $\sim (N_B + N_S)$

dunque come ordini di grandezza

E	$\gg$	H_S
ζ		ζ
$N_B + N_S$	$\gg$	N_S

possa quindi sviluppare come fatto in precedenza

$$S(E-H_S) = S(E) - \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)}_{\substack{\text{intensivo} \\ \text{e pari a } 1/T}} H_S + \frac{1}{2} \underbrace{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)}_{\substack{1/N \\ N_S^2 = \frac{N_S}{N} N_S \ll N_S}} H_S^2 + \dots$$

$N = N_S + N_B$ N_S

nello sviluppo teniamo i soli termini $\sim N_S$

mentre l'ordine zero ci dà una costante per cui

$$\mathcal{P}(p_S, q_S) \propto e^{-\frac{S(E-H_S)}{k_B}} \cong e^{-\frac{S(E)}{k_B}} e^{-\frac{H_S(p_S, q_S)}{k_B T}} \propto e^{-\frac{H_S(p_S, q_S)}{k_B T}}$$

T è la temperatura termodinamica ottenuta

da $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}$ nel limite nel quale $N_B \gg N_S$

è quindi la temperatura del bagno termico

Distribuzione canonica
di posizione e impulso (classica)

$$\mathcal{P}(\{q_i, p_i\}) = \frac{e^{-\beta H(\{p_i, q_i\})}}{\int \prod_{i=1}^N dp_i dq_i e^{-\beta H}}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\int \prod_{i=1}^N dp_i dq_i e^{-\beta H}$$

è molto generale per qualsiasi insieme di variabili classiche da cui dipende un Hamiltoniano costante d'equilibrio di un sistema in contatto con un bagno termico ha come distribuzione $\rho \propto e^{-\beta H}$ ($\beta = \frac{1}{k_B T}$) che definisce l'Ensemble Canonico temp. Bagno

Energia Libera

Il potenziale termodinamico dell'ensemble canonico è l'energia libera di Helmholtz $F = U - TS$ e si definisce come

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

Z = # stati microscopici
corrispondenti allo stato macroscopico
 N, V, T

$$Z = \frac{\int d^3p d^3q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H(p, q)}$$

Funktor der
Partizione

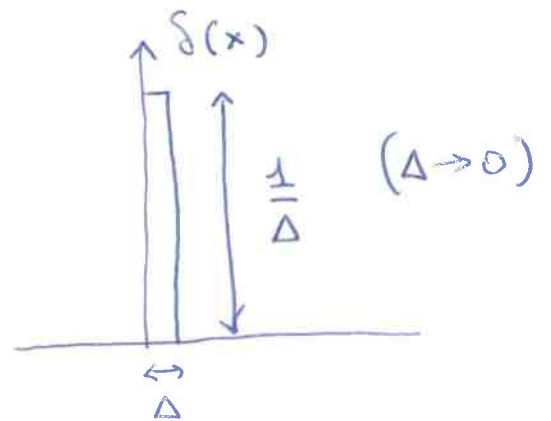
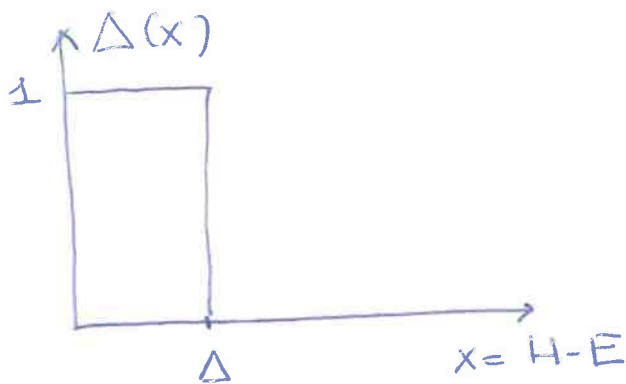
dimostro che se calcolo $-k_B T \ln Z$ ottengo proprio
 $U - TS$ —

Posso esprimere $Z = \int \frac{d^3p d^3q}{N! h^{3N}} e^{-\beta H}$ con una
 integrazione "muta" nell'energia introducendo
 la funzione δ di Dirac

$$e^{-\beta H(p,q)} = \int dE e^{-\beta E} \delta(H-E)$$

$$Z = \int dE e^{-\beta E} \int \frac{d^3p d^3q}{N! h^{3N}} \delta(H-E)$$

adesso mi rendo conto che $\Delta(H-E) = \Delta \delta(H-E)$



e quindi

$$Z = \int \frac{dE}{\Delta} e^{-\beta E} \Omega(E)$$

$$\left(\beta = \frac{1}{k_B T} \right)$$

$$\Omega(E) = \int \frac{d^3p d^3q}{N! h^{3N}} \Delta(H-E)$$

peso di Boltzmann
 # stati microscopici per stato
 macroscopico E, V, N

ma

$$S = k_B \ln \Omega \quad \Omega = e^{S/k_B}$$

equindi

$$Z = \int \frac{dE}{\Delta} e^{-\beta E} e^{S/k_B} = \int \frac{dE}{\Delta} e^{-\beta [E - TS(E)]}$$

funzione
dello stato
macroscopico E, V, N

entrambe E ed $S(E)$ sono

estensive $\sim N$ (# di componenti del sistema es # moles)

Metodo pseudo sella ($N \gg 1$)

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-Nf(x)} \approx \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-N[f(x_0) + \cancel{\frac{df}{dx}|_{x_0}(x-x_0)} + \frac{1}{2} \frac{d^2f}{dx^2}|_{x_0}(x-x_0)^2 + \dots]}$$

sviluppo f intorno ad un suo estremo

$$x_0: \frac{df}{dx}|_{x_0} = 0$$

e prego affinché questo estremo sia un massimo

$$\frac{d^2f}{dx^2}|_{x_0} > 0$$

accorchi l'integrale $\int dx e^{-N \frac{d^2f}{dx^2}(x-x_0)^2}$ es sta...

fermando al secondo ordine

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-Nf(x)} \approx e^{-Nf(x_0)} \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-N \frac{d^2f}{dx^2}|_{x_0}(x-x_0)^2} = e^{-Nf(x_0)} \sqrt{\frac{2\pi}{N \frac{d^2f}{dx^2}|_{x_0}}}$$

$$\ln \int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-N f(x)} \simeq \underbrace{-N f(x_0)}_{\sim N} - \frac{1}{2} \ln \left(\underbrace{\frac{N}{2\pi}}_{\ln N} \frac{d^2 f}{dx^2} \bigg|_{x_0} \right)$$

per $N \gg 1$ $N \gg \ln N$

$$\ln Z = \ln \int_0^\infty \frac{dE}{\Delta} e^{-\beta [E - T S(E)]}$$

trovo

$$\bar{E} \text{ tale che } \left(\frac{\partial}{\partial E} (E - T S(E, V, N)) \right)_{V, N} = 0$$

temp Bagno

$$1 - T \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T_{\text{systema}}}$$

per $E = \bar{E} \Rightarrow T_{\text{sys}} = T_{\text{bagno}}$ equilibrio

applicando il punto di sella

$$\ln Z = -\beta [\bar{E} - T S(\bar{E}, V, N)] + \mathcal{O}(\ln N)$$

energia interna
del sistema

entropia del sistema

$$F = U - TS$$