

Sistema Isolato $\Rightarrow$ Ensemble Microcanonico

Voglio descrivere un sistema isolato chiuso

considero N pti materiali come sistema
paradigmatico

Le eq del moto sono le eq di Hamilton

$\vec{q}_i$ posizioni $\vec{p}_i$ impulsi

$$\begin{cases} \dot{\vec{q}}_i = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \\ \dot{\vec{p}}_i = - \frac{\partial H}{\partial \vec{q}_i} \end{cases} \quad H = \underbrace{\left(\sum_i^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right)}_{\text{energia cinetica}} + \underbrace{V(\{\vec{q}_i\})}_{\substack{\text{interazioni fra le} \\ \text{particelle}}}$$

H è conservato cioè se al tempo $t=0$ E è costante ext

$$H(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}) = H(q_i(0), p_i(0)) = E$$

E energia del sistema allora a $\forall t > 0$

$$H(\{q_i(t), p_i(t)\}) = E$$

E rappresenta l'energia interna U di
questo sistema isolato

Lo stato termodinamico è definito dalle
variabili naturali $E(U), V, N$

Lo stato termodinamico è definito da $(-)\mathcal{S}(U, V, N)$

Lo stato microscopico è definito da $\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}$

Lo stato macroscopico è un singolo punto nello spazio $3N + 3N = 6N$ dimensionale

Spazio delle fasi
(Γ)

Spazio degli stati
microscopici

l'equiprobabilità di ogni stato accessibile
al sistema permette di definire

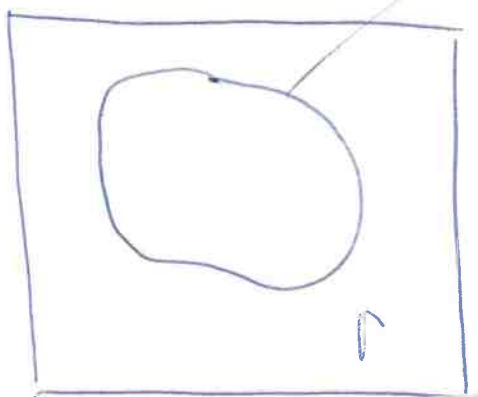
$$W = \frac{\# \text{ stati microscopici}}{\text{per lo stato macroscopico } U, V, N}$$

Il conteggio degli stati per il calcolo di S secondo Boltzmann è equivalente a considerare tutti gli stati accessibili come equiprobabili

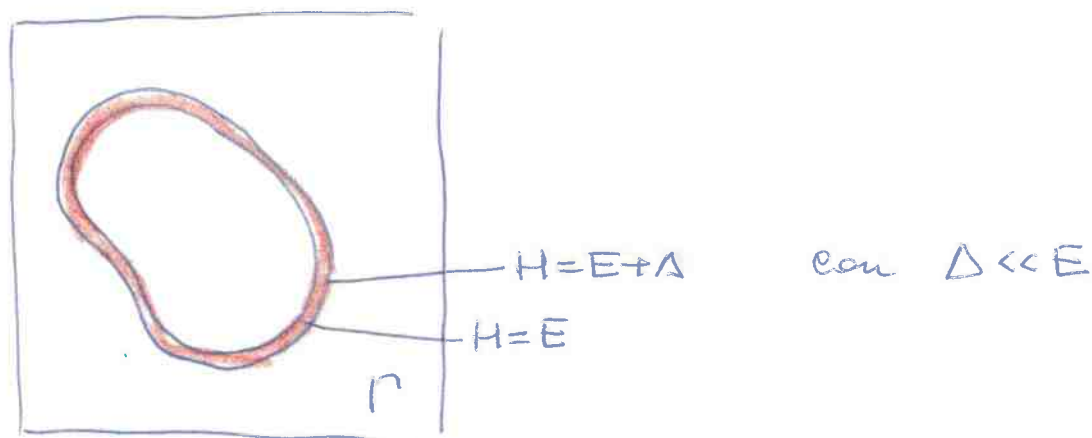
Non tutti i punti di Γ sono accessibili solo quelli per cui $H(\{q_i\}, \{p_i\}) = E$ questa è una

Superficie con una dimensione pari alla dim di Γ
 $- 1$ ($6N - 1$)

$$H = E$$



Perché vogliamo calcolare un volume associato
 ma "spessore" trascurabile a queste superficie



questo definisce un "volume" nello spazio delle fasi
 per tutti i punti che hanno

$$E \leq H(\{q_i\}, \{p_i\}) \leq E + \Delta \quad (\Delta \Gamma)$$

questo volume è un iper-volume $6N$ dimensionale
 e come ogni volume si calcola con un integrale

$$\int_{\Delta \Gamma} d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N d^3 p_1 d^3 p_2 \dots d^3 p_N = \Delta \Gamma$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{d^{3N} q} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{d^{3N} p}$

che ha per dimensione forza $[\Delta \Gamma] = (\text{azione})^3$

dobbiamo per forza associare un volumetto
 finito ad uno stato microscopico se vogliamo
 enumerare gli stati microscopici

Λ "volumetto" associato
 ad 1 solo stato microscopico
 a priori in continuo è non numerabile!

due semplicemente

$$W = \# \text{ stati microscopici} = \frac{\Delta \Gamma}{\Lambda} = \frac{\Delta \Gamma}{h^{3N}}$$

se essi sono equiprobabili

$$[\Lambda] = (\text{azione})^{3N} \longrightarrow h^{3N}$$

Costante di Planck

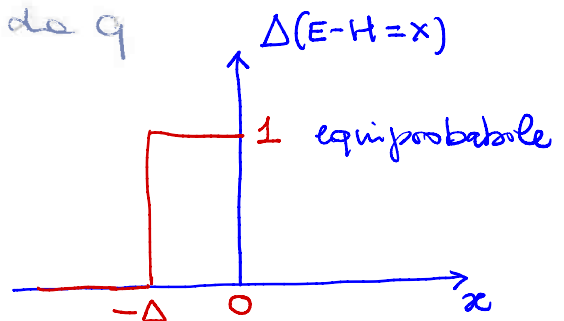
$$\Delta p \Delta q \sim h \text{ indeterminazione}$$

→ vedi video per gas perfetto quantistico ...
successivamente

Il calcolo dell'entropia può essere computato
analiticamente per il gas perfetto

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} \text{ indep da } q$$

$$\Delta \Gamma = \int_{\Delta \Gamma} d^3 q \int d^3 p \Delta(E-H)$$



la condizione $E \leq H \leq E + \Delta$ che definisce

$\Delta \Gamma$ è indep dalle $\{\vec{q}_i\}$ quindi gli N integrali
sulle $d^3 q_i$ ($i=1, N$) si possono fare dando
origine in volume

$$\Delta \Gamma = V^N \int_{\Delta \Gamma} d^3 p \Delta(E - \sum_i \frac{p_i^2}{2m})$$

Sitovade

Fulero

monod

2,718

$$\int_{\Delta \Gamma} d\Gamma^{3N} = \left(\frac{4m\pi e E}{3N} \right)^{\frac{3N}{2}} \quad (\text{il calcolo esposto alla magistrale...})$$

questo termine è del tipo (intensivo)^{3N/2}

infatti E è estensiva poiché è l'energia totale di un sistema di N particelle

(Energia cinetica di gas perfetto)

e quindi $\frac{E}{N} = \varepsilon$ è l'energia per particella che è intensiva

$$\frac{\Delta \Gamma}{h^{3N}} = V^N \left(\frac{4m\pi e E}{3N h^2} \right)^{3N/2}$$

e quindi

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

possiamo controllare che essa rispetti alcune relazioni termodinamiche

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{VN} = \frac{3N}{2E} k_B$$

ma la definizione di temperatura per un sistema isolato è

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{VN} = \frac{1}{T} \quad \text{da cui } E = \frac{3N}{2} k_B T$$

che si conferma per un gas perfetto

$$\text{anche } \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{EN} = \frac{N k_B}{V}$$

da la corretta
legge dei gas
in questo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right) = \frac{P}{T}$$

$$\text{Pero } \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{EV} = k_B \ln \left[V \left(\frac{4m\pi e E}{3Nh^2} \right)^{3/2} \right]$$

dovrebbe dare $- \mu/T$ come una quantità intensiva

ma $k_B \ln V$ non è intensivo in fatto
nella traslazione

$$V \rightarrow \Lambda V$$

$$k_B \ln V \rightarrow k_B \ln V + k_B \ln \Lambda$$

In fatti S non è estensiva perché il # di stati microscopici non è contato correttamente

$$W = \frac{\Delta \Gamma}{h^{3N} N!} \leftarrow \text{permutazioni di } N \text{ particelle!}$$

Stirling Formula

$$n! = \int_0^{\infty} x^n e^{-x} dx \quad x = ny$$

$$n \int_0^{\infty} n^n y^n e^{-ny} dy = n \int_0^{\infty} dy e^{n \ln n + n \ln y - ny}$$

$$n \gg 1 \text{ metodo punto de silla} = n e^{n \ln n} \int_0^{\infty} dy e^{n(\ln y - y)}$$

$$n \underbrace{(\ln n + \ln y - y)}_{\text{esca}} = n f(y)$$

$$f' = \frac{1}{y} - 1 \quad f'(0) \Rightarrow y = 1$$

$$f'' = -\frac{1}{y^2} \quad f''(1) = -1$$

$$n! \approx n e^{n \ln n} \int_0^{\infty} dy e^{n \left[f(1) + \frac{1}{2} f''(1) (y-1)^2 \right]} =$$

$$= n e^{n \ln n} e^{-n} \underbrace{\int_0^{\infty} dy e^{-\frac{n}{2} (y-1)^2}}_{\sqrt{2\pi/n}}$$

$$n! = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n}$$

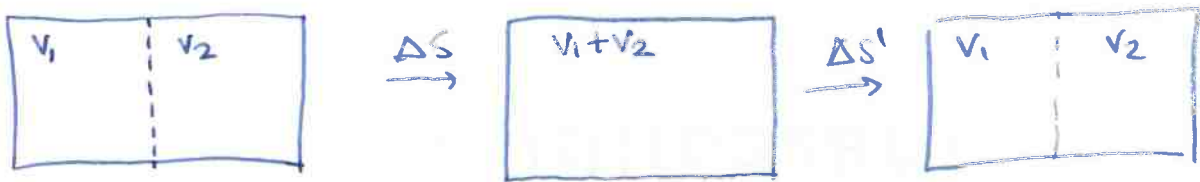
Paradosso Gibbs

2st Fis Teo

Se non consideriamo il CCB

$$S = k_B \ln \left[V^N \left(\frac{4\pi m E}{3N h^2} \right)^{3N/2} \right] = k_B \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)^N \left(\frac{E}{E_0} \right)^{3N/2}$$

dove $V_0 E_0^{3/2} = (3N h^2)^{3/2}$



ho un'entropia di "mescolamento"

$$\Delta S = k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{V_1} \right) N_1 + k_B \left(\ln \frac{V_1+V_2}{V_2} \right) N_2$$

espansione del
gas ① in 1+2

espansione del
gas ② in 1+2

$$\text{a } T = \frac{2}{3} \frac{E}{N} \frac{1}{k_B} \text{ costante}$$

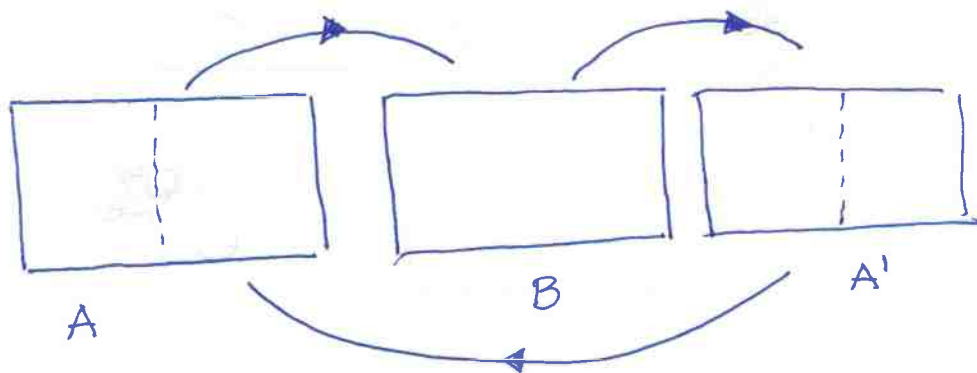
adesso se richiudo il setto raggrando così avrei
una DIMINUIZIONE di entropia pari a $-\Delta S = \Delta S'$

Ma questo è sbagliato sia se i gas sono

Indistinguibili: allora lo stato ^{MACROSCOPICO} del gas serve
il setto e con il setto è lo stesso
e $\Delta S' = 0$

Distinguibili: richiudendo il setto ho comunque
un $\Delta S' = 0$ perché

Vedi
dopo



A' é termodinamicamente = A se o gás são indistinguíveis!

então

$$\Delta S_{AB} + \Delta S_{BA'} = 0 \quad \text{então para fazer o ciclo}$$

Ma para B e A' não posso fazer um aumento de ordem!

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} + \frac{1}{T} \right) = 0$$