

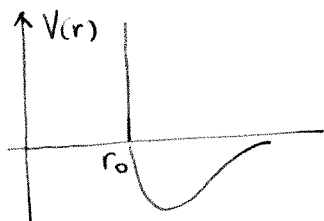
Hamiltoniana Gas liquido nella teoria del campo medio: eq. di VdW

Sistema controllato in P e T
 → insieme statistico isobarico

- non discretizzazione del reticolo
- separazione del potenziale in una parte

divergente → sfere dure

smooth → attrattiva



$$\phi(r=0) = 0$$

$$V(r) = V_{HS}(r) + \phi(r)$$

↑ attrattiva

$$Z_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d^3r \left[e^{-\beta \sum_{i,j} V_{HS}} \right] \left[e^{-\beta \sum_{i,j} \phi(r_i - r_j)} \right]$$

$$e^{-\beta V_{HS}(r)} = \begin{cases} = 0 & |r| < r_0 \\ = 1 & |r| > r_0 \end{cases} \xrightarrow{\sum_{i,j} \pi S(1-j)} \text{indipendente della temperatura}$$

→ Campo medio

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_i - r_j) \quad \text{su tutti gli } i \text{ e } j \text{ vicini}$$

per $i=j$ fa zero

$$\phi = \frac{1}{2} \int dr dr' \hat{\rho}(r) \phi(r-r') \hat{\rho}(r')$$

Cambio medio

$$\hat{\rho}(r) = \rho + \delta \hat{\rho}(r)$$

↑
media sistema invariabile $\Rightarrow \langle \hat{\rho}(r) \rangle_{eff} \text{ indep } r$

$$\phi = \frac{1}{2} \int dr dr' (\rho + \delta \hat{\rho}) \phi(\rho + \delta \hat{\rho}) =$$

$$= \frac{\rho^2}{2} \int dr dr' \phi + \rho \int dr dr' \phi(r-r') \delta \hat{\rho} + \cancel{\delta(\delta \hat{\rho}^2)}$$

ripristino $\delta \hat{\rho} = \hat{\rho} - \rho$

$$\phi_{c.m.} = -\frac{\rho^2}{2} \int dr dr' \phi(r-r') + \rho \int dr dr' \phi(r-r') \hat{\rho}(r')$$

definisco

$$\boxed{\alpha = -\int d\vec{r} \phi(\vec{r}) = -4\pi \int dr r^2 \phi(r) > 0 \text{ } \begin{matrix} \text{vale} \\ \text{attrazione} \end{matrix}}$$

nel gas di reticolo sarebbe stato

$$\alpha = \sigma \phi \leftarrow \begin{matrix} \text{valore dell'interazione attrattiva} \\ \text{nel gas di reticolo} \end{matrix}$$

$$\phi_{c.m.} = \frac{\rho^2 V}{2} \alpha - \rho \alpha \int dr' \hat{\rho}(r') = \frac{\rho^2 V}{2} \alpha - \rho \alpha N$$

↑
indip position!

$$Z_N = e^{-\beta \Phi_{c.m.}} \frac{\lambda^{3N} N!}{\int d^3r \prod_{i < j} S(r_i - r_j)}$$

$Z_N^{H.S.}$ spesso dire
 indep Temp!
 solo λ ha una dip dalla temp

Grande statistica di Gibbs

$$dF = -PdV - SdT \leftarrow dW$$

$$dG = dF + PdV + VdP = VdP - SdT \leftarrow d\bar{W}$$

$$Z_{ab}(P, T) = \int_0^\infty dV e^{-\beta PV} Z_{can}(V, T)$$

per modo che

$$Z_{ab}(P, T) = \int_0^\infty dV e^{-\beta [E_{can}(V, T) + PV]} = e^{-\beta G(P, T)}$$

$$Z_{ab}(P, T) = \int dV e^{-\beta PV} e^{-\beta \Phi_{c.m.}} e^{-\beta F^{H.S.}}$$

$$= \int dV e^{-\beta \Psi(V; PT)}$$

$\uparrow$
 parametro
 da minimizzare

potenziale
 di Landau

$$Z_{ib}(P, T) = e^{-\beta \Psi(\bar{V}; PT)}$$

$$\Psi(V; PT) = PV + \underbrace{\frac{\rho^2 V}{2} \alpha - \rho \alpha N}_{-\frac{N^2 \alpha}{2V} \leftarrow \text{variabile}} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{H.S.}(VT)$$

$$\Psi(V; PT) = PV - \frac{N^2 \alpha}{2V} - \frac{1}{\beta} \ln Z_{HS}(V)$$

solow dpt!

no ande per la
diversità banale de λ
 $\ln Z_{HS} = \ln \int \frac{d^3r}{N!} \prod_{i,j} S(r_{ij}) - 3N \ln \lambda$

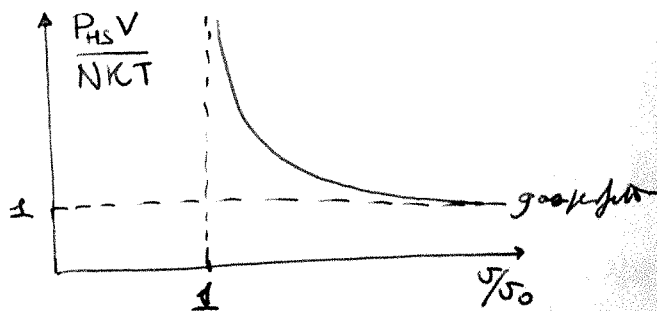
min wttando

$$\frac{\partial \Psi}{\partial V} = P + \frac{N^2 \alpha}{2V^2} - P_{HS}(V) = 0$$

$Z_{HS}^{(c)}$
configurazionale
Indipendente
del volume

$$P_{HS}(V) = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial Z_{HS}^{(c)}}{\partial V} \right) \frac{1}{V} = \frac{NKT}{V} f(\sigma/\sigma_0)$$

$x \rightarrow \infty \quad f(x) \rightarrow 1$ ← gas perfetto
 $x \rightarrow 1^+ \quad f(x) \rightarrow \infty$
funzione
del volume spec / volume
spec
interazione



ansatz su $f(x)$

$$f(x) = \frac{1}{1 - x^{-1}}$$

equazione di VdW infatti nel num

$$PV + \frac{N^2 \alpha}{2V} - NKT \frac{1}{1 - \sigma_0/V} = 0$$

$$\left(PV + \frac{N^2 \alpha}{2V} \right) \left(1 - \frac{\sigma_0}{V} \right) = NKT$$

$$\left(\underbrace{\left(P + \frac{N^2 \alpha}{2V^2} \right)}_{\text{attrazione}} \right) \left(\underbrace{(V - \sigma_0)}_{\text{repulsione}} \right) = NKT$$

$$F_{HS} = F_0(T) - \int_0^V dv' P_{HS}(v')$$

$$\begin{aligned} F_{HS}(T, V=\infty) - F_{HS}(T, V) &= - \int_V^\infty dv' P_{HS}(v') = \\ &= - \int_V^\infty dv' \frac{NkT}{v'} \frac{1}{1 - \frac{v_0}{v'}} = \\ &= - \int_V^\infty dv' \frac{NkT}{v' - v_0} = \\ &= -NkT \left(\ln(v' - v_0) \Big|_V^\infty \right) \end{aligned}$$

infatto non so bene come partire da qui, ma mi mettono
un cut-off Λ tale che

$$F_{HS}(T, \Lambda) = F_{GP}(T, \Lambda)$$

$$F_{GP}(T, \Lambda) - F_{HS}(T, V) = -NkT [\ln(\Lambda) - \ln(V - v_0)]$$

$$F_{HS}(T, V) = \underbrace{\{F_{GP}(T, \Lambda) + NkT \ln(\Lambda)\}}_{F_0(T)} - NkT \ln(V - v_0)$$

$$\Psi(V; PT) = PV - \frac{N^2 \alpha}{2V} + F_0(T) - NkT \ln(V - v_0)$$

(potenziale di fondere
transizione gas-liquido)