

1.7 La conversione di Gibbs: $1/N!$

Prendiamo

$$\mu_{\text{dist.}}(dp dq) := \frac{1}{\mathcal{L}_{\text{dist.}}(N, E, V)} \delta(H(p, q) - E) \frac{dp dq}{N!}$$

Senza $\frac{1}{N!}$ di Gibbs

$$\mathcal{L}_{\text{dist.}}(N, E, V) := \int_{\mathbb{R}^{3N} \times \Lambda^N} \delta(H(p, q) - E) dp dq$$

Per il gas ideale: $H(p, q) = K(p) = \sum_{i=1}^N p_i^2$

Allora:

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\text{dist.}}(N, E, V) &= \int_{\Lambda^N} dq \int_{\mathbb{R}^{3N}} dp \delta(K(p) - E) \\ &= V^N \int_0^\infty dp \, 3N p^{3N-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \delta(p^2 - E) \end{aligned}$$

Sostituzione: $e = p^2 \Leftrightarrow p = e^{1/2}$
 $dp = \left(\frac{d}{de} e^{1/2}\right) de = \frac{1}{2} e^{-1/2} de = \frac{1}{2\sqrt{e}} de$

$$= V^N \int_0^\infty de \frac{1}{2\sqrt{e}} 3N e^{\frac{3N-1}{2}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \delta(e - E)$$

$$= V^N \frac{1}{2\sqrt{E}} 3N E^{\frac{3N-1}{2}} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)}$$

$$= V^N E^{\frac{3N}{2}-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})}$$

$\left. \begin{aligned} &\Gamma(\frac{3N}{2}+1) \\ &= \frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2}) \end{aligned} \right\}$

Per le particelle indistinguibili invece:

$$\mathcal{L}(N, E, V) = \frac{V^N}{N!} E^{\frac{3N}{2}-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \quad \left. \vphantom{\frac{V^N}{N!}} \right\} \text{Conversione}$$

Attenzione: in portate la sostituzione $p^2 = e$.

Adesso l'entropia diventa:

$$\begin{aligned} S_{\text{dist.}}(N, E, V) &= k_B \log \mathcal{L}_{\text{dist.}}(N, E, V) \\ &= k_B \log \left(\left(V E^{\left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N}\right)} \pi^{3/2} \right)^N \right) \\ &\quad - k_B \log \Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) \end{aligned}$$

$$\Gamma\left(\frac{3N}{2}\right) = \left(\frac{3N}{2} - 1\right)! \quad \left. \begin{array}{l} \log N! \cong N \log N - N \\ \text{(Stirling)} \end{array} \right\} \cong k_B N \log\left(V E^{\frac{3}{2}} \pi^{3/2}\right) - k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \log\left(\frac{3N}{2} - 1\right) + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right)$$

Usa - lo Taylor: $\log\left(\frac{3N}{2} - 1\right) = \log\left(\frac{3N}{2}\left(1 - \frac{2}{3N}\right)\right) = \log\left(\frac{3N}{2}\right) + \log\left(1 - \frac{2}{3N}\right)$
 $\log(1 + \epsilon) \cong \epsilon$

$$= \log\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{2}{3N}$$

$$\begin{aligned} S_{\text{clint}}(N, E, V) &= k_B N \log\left(V E^{3/2} \pi^{3/2}\right) \\ &\quad - k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\log\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{2}{3N}\right) + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \\ &= k_B N \log\left(V E^{3/2} E^{3/2}\right) - k_B \frac{3N}{2} \log\left(\frac{3N}{2}\right) \\ &\quad + k_B \log\left(\frac{3N}{2}\right) + k_B \frac{3N}{2} \frac{2}{3N} - k_B \frac{2}{3N} \sim \frac{1}{N} \\ &\quad + k_B \frac{3N}{2} - k_B \sim 1 \end{aligned}$$

Abbiamo tenuto solo termini: $\sim N$ o più grande.

$$S_{\text{clint}}(N, E, V) = k_B N \left(\frac{3}{2} + \log\left(V \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2}N}\right)^{3/2}\right) \right)$$

Da controllare: $\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{\text{clint}}}{\partial E}(N, E, V) = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E}$ (ok: -)

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S_{\text{clint}}}{\partial V}(N, E, V) = N k_B \frac{1}{V}$$
 (ok: -)

Ma S_{clint} non è una quantità estensiva:

$$S_{\text{clint}}(\lambda N, \lambda E, \lambda V) \neq \lambda S(N, E, V)$$

Inseriamo il fattore di correzione di Gibbs:

$$\begin{aligned} S(N, E, V) &= k_B \log \Omega(N, E, V) = k_B \log\left(\frac{\mathcal{L}_{\text{clint}}(N, E, V)}{N!}\right) \\ &= k_B \log \mathcal{L}_{\text{clint}}(N, E, V) - k_B \log(N!) \quad \text{Stirling} \\ &= S_{\text{clint}}(N, E, V) - k_B N \log N + k_B N \\ &= k_B N \left(\frac{5}{2} + \log\left(\frac{V}{N} \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2}N}\right)^{3/2}\right) \right) \end{aligned}$$

le formula di Sackur - Tetrode

Controlate:

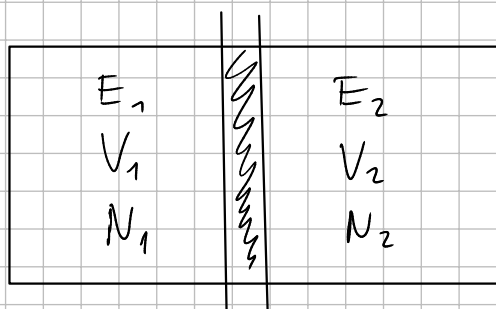
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(N, E, V) = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \quad (\text{ok})$$

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}(N, E, V) = N k_B \frac{1}{V} \quad (\text{ok})$$

e adesso l'entropia è anche estensiva:

$$S(\lambda N, \lambda E, \lambda V) = \lambda S(N, E, V) \quad \forall \lambda > 0.$$

1.8 La miscela di due gas ideali



insieme: $N = N_1 + N_2$
 $V = V_1 + V_2$
 $E = E_1 + E_2$

Guardiamo la situazione in cui i due gas hanno la stessa temperatura $T_1 = T = T_2$ e pressione $p_1 = p_2 = p$.

Allora abbiamo: $E_1 = \frac{3}{2} N_1 k_B T$ $E_2 = \frac{3}{2} N_2 k_B T$
 $V_1 = \frac{N_1 k_B T}{p}$ $V_2 = \frac{N_2 k_B T}{p}$

Con la parete nel sistema:

Il numero di configurazioni microscopiche del sistema di due gas è il prodotto del numero di configurazioni del primo gas e del secondo gas.

$$(p_1, q_1) \text{ e } (p_2, q_2) \rightsquigarrow ((p_1, p_2), (q_1, q_2))$$

Allora: $\Omega_{\text{totale}}^{\text{con}} = \Omega(N_1, E_1, V_1) \Omega(N_2, E_2, V_2)$.

L'entropia diventa: $S_{\text{totale}}^{\text{con}} = k_B \log \Omega_{\text{totale}}^{\text{con}}$
 $= k_B \log \Omega(N_1, E_1, V_1) + k_B \log \Omega(N_2, E_2, V_2)$

$$= S(N_1, E_1, V_1) + S(N_2, E_2, V_2).$$

Adesso togliamo la parete: Siccome $T_1 = T_2$ e $p_1 = p_2$, la temperatura e la pressione non cambiano.

Adesso abbiamo un singolo gas con $N = N_1 + N_2$ e $E = E_1 + E_2$.

Così variano l'entropia di miscelazione:

$$\Delta S = S(N, E, V) - S(N_1, E_1, V_1) - S(N_2, E_2, V_2).$$

1) Usando l'entropia "sbagliata" (particelle distinguibili):

$$S_{\text{dist}}(N, E, V) = \frac{3}{2} k_B (N_1 + N_2) + k_B (N_1 + N_2) \log \left(V \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right)$$

$$\text{con } \frac{E}{N} = \frac{3}{2} k_B T, \quad \frac{E_1}{N_1} = \frac{3}{2} k_B T, \quad \frac{E_2}{N_2} = \frac{3}{2} k_B T :$$

$$= \frac{3}{2} k_B N_1 + k_B N_1 \log \left(V \left(\frac{\pi}{3/2} \frac{3}{2} k_B T \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k_B N_2 + k_B N_2 \log \left(V \left(\frac{\pi}{3/2} \frac{3}{2} k_B T \right)^{3/2} \right)$$

$$= \frac{3}{2} k_B N_1 + k_B N_1 \log \left(V \left(\frac{\pi}{3/2} \frac{E_1}{N_1} \right)^{3/2} \right) + \frac{3}{2} k_B N_2 + k_B N_2 \log \left(V \left(\frac{\pi}{3/2} \frac{E_2}{N_2} \right)^{3/2} \right)$$

$$= S_{\text{dist}}(N_1, E_1, V) + S_{\text{dist}}(N_2, E_2, V).$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{dist}} = S_{\text{dist}}(N, E, V) - S_{\text{dist}}(N_1, E_1, V_1) - S_{\text{dist}}(N_2, E_2, V_2) + S_{\text{dist}}(N_1, E_1, V) + S_{\text{dist}}(N_2, E_2, V).$$

Siccome $V > V_1$, $V > V_2$ abbiamo anche $\log(V) > \log(V_1)$, $\log(V) > \log(V_2)$

allora

$$S_{\text{dist}}(N, E, V) > S_{\text{dist}}(N_1, E_1, V_1) + S_{\text{dist}}(N_2, E_2, V_2).$$

$$\Rightarrow \Delta S_{\text{entro}} > 0.$$

2) Usando l'entropia giusta: (con $\frac{1}{N!}$)

come prima: $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$, $E = E_1 + E_2$.

$$S(N, E, V) = \frac{5}{2} k_B (N_1 + N_2) + k_B (N_1 + N_2) \log \left(\frac{V}{N} \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right)$$

Come prima la temperatura non cambia:

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{3}{2} k_B T = \frac{E_2}{N_2} = \frac{E}{N}.$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= S(N, E, V) - S(N_1, E_1, V_1) - S(N_2, E_2, V_2) \\ &= \cancel{\frac{5}{2} k_B N_1} + \cancel{\frac{5}{2} k_B N_2} + k_B N_1 \log \left(\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right) \\ &\quad + k_B N_2 \log \left(\frac{V}{N} \cdot \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right) \\ &\quad - \cancel{\frac{5}{2} k_B N_1} - k_B N_1 \log \left(\frac{V_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right) \\ &\quad - \cancel{\frac{5}{2} k_B N_2} - k_B N_2 \log \left(\frac{V_2}{N_2} \cdot \left(\frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right) \\ &= k_B N_1 \log \left(\frac{V}{N} \right) + k_B N_2 \log \left(\frac{V}{N} \right) \\ &\quad - k_B N_1 \log \left(\frac{V_1}{N_1} \right) - k_B N_2 \log \left(\frac{V_2}{N_2} \right) \\ &= k_B N_1 \log \left(\frac{V}{V_1} \frac{N_1}{N} \right) + k_B N_2 \log \left(\frac{V}{V_2} \frac{N_2}{N} \right). \end{aligned}$$

Siccome $p_1 = p_2 = p$ con $V_1 = N_1 k_B T / p$, $V_2 = N_2 k_B T / p$

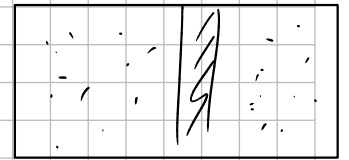
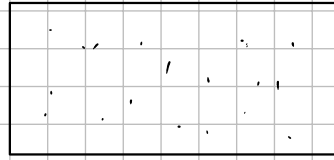
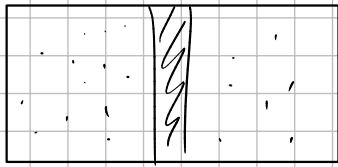
novo: $V = V_1 + V_2 = (N_1 + N_2) k_B T / p = N k_B T / p$.

$$\frac{V}{V_1} = \frac{N k_B T / p}{N_1 k_B T / p} = \frac{N}{N_1}, \quad \text{e} \quad \frac{V}{V_2} = \frac{N}{N_2}.$$

$$\Rightarrow \Delta S = k_B N_1 \log(1) + k_B N_2 \log(1) = 0 + 0.$$

L'entropia non cambia.

La nostra situazione è reversibile (usando metodi macroscopici): devo solo rimettere la parete.



reversibile! Non vado da una configurazione macroscopica ad un'altra configurazione macroscopica con più realizzazioni microscopiche. $\Delta S = 0$.

Allora con $\frac{1}{N!}$ è la scelta giusta.

- Compiti:
- La miscela di due gas diversi.
 - $\Delta S > 0$ o $\Delta S = 0$?
 - Dal punto di vista della fisica: perché?
 - Reversibile o non-reversibile?
 - Contatto di due gas dello stesso tipo con parete (senza miscela), ma inizialmente con temperature $T_1 > T_2$.
Equilibratura della temperatura tramite trasporto di energia attraverso la parete.