

Insieme canonico

mercoledì 27 aprile 2022 15:09

$$\mu_{N,T,V}^{\text{canonico}}(dp, dq) = \frac{1}{Z(N,T,V)} e^{-H(p,q)/\beta} \frac{dp dq}{N!}$$

$$Z(N,T,V) = \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} \frac{dp dq}{N!} e^{-H(p,q)/\beta}$$

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

per N sistemi non-interagenti:

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^N H^{(i)}(p_i, q_i)$$

otteniamo la fattorizzazione:

$$Z(N,T,V) = \frac{1}{N!} (Z^{(1)}(T,V))^N, \quad Z^{(1)}(T,V) = \int_{\Lambda \times \mathbb{R}^3} dp dq e^{-\beta H^{(1)}(p,q)}$$

Non è così facile per l'insieme microcanonico!

Qual'è la probabilità di una singola particella di contribuire l'energia ε al sistema?

La probabilità di una singola particella di avere momento $p \in \mathbb{R}^3$ e posizione $q \in \Lambda$ è:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(dp_N, dq_N) &= \int_{\Lambda^{N-1} \times \mathbb{R}^{3(N-1)}} \frac{1}{N!} \prod_{s=1}^N e^{-\beta H^{(s)}(p_s, q_s)} \frac{1}{Z(N, T, V)} \\ &= e^{-\beta H^{(N)}(p_N, q_N)} \frac{(Z^{(1)}(T, V))^{N-1} \frac{1}{N!}}{(Z^{(1)}(T, V))^N \frac{1}{N!}} \\ &= e^{-\beta H^{(N)}(p_N, q_N)} / Z^{(1)}(T, V). \end{aligned}$$

La probabilità di avere la particella in uno stato con energia $H^{(N)}(p_N, q_N) = \varepsilon$ è:

$$\mathcal{P}(d\varepsilon) = \sum_{\substack{\{(p_N, q_N)\} \\ \text{tale da } H^{(N)}(p_N, q_N) = \varepsilon}} \mathcal{P}(dp_N, dq_N) = \underbrace{g(\varepsilon)}_{= \#\{(p_N, q_N) : H^{(N)}(p_N, q_N) = \varepsilon\}} \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{Z^{(1)}(T, V)} d\varepsilon \quad (*)$$

La formula (*) si chiama la statistica di Maxwell-Boltzmann.

Più avanti, (quando parliamo della meccanica quantistica), vedremo anche la statistica di Fermi-Dirac

$$\mathcal{P}(d\varepsilon) = g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} + 1} d\varepsilon$$

e la statistica di Bose-Einstein

$$\mathcal{P}(d\varepsilon) = g(\varepsilon) \frac{1}{e^{\beta \varepsilon} - 1} d\varepsilon$$

Questi sono formule solo per esempi di sistemi non-interagenti.

Invece la misura dell'insieme canonico

$$\mu_{N, T, V}^{\text{canonico}}(dp, dq) = \frac{1}{Z(N, T, V)} e^{-\beta H(p, q)} \frac{dp dq}{N!}$$

è sempre valida!

Ma μ^{canonico} è anche una quantità molto più complicata perché vive in dimensione $6N$; invece le statistiche MB, FD, BE vivono in dimensione 6 / spazio di fase singola particella.

- $\rho(dE)$ fa riferimento solo all'energia di **una singola particella** in un sistema di particelle **non-interagenti**.
- μ^{canonico} fa riferimento alla funzione Hamiltoniana di un **sistema qualsiasi**, di N particelle, anche per sistemi di particelle interagenti.

1.12 Le quantità
termodinamiche
per l'insieme
canonico

mercoledì 27 aprile 2022 15:40

Come l'entropia microcanonica $S(N, E, V) = k_B \log \Omega(N, E, V)$

È utile anche il logaritmo della funzione di partizione canonica

$$F(N, T, V) := -k_B T \log Z(N, T, V).$$

$F(N, T, V)$ si chiama l'energia libera (di Helmholtz).

Cerchiamo la relazione tra F e l'entropia microcanonica;

Ricordiamo $Z(N, T, V) = \int_0^\infty dE \Omega(N, E, V) e^{-\beta E}$.

Quale energia è l'energia più probabile?

Dobbiamo pensare a $\Omega(N, E, V)$: crescente.
 $e^{-\beta E}$ decrescente.

$\Omega(N, E, V)$ è l'integrale della superficie dove
 $H(p, q) = E$ nello spazio di dimensione $6N$.

Tipicamente si comporta come l'area della superficie;

$$\Omega(N, E, V) \propto E^{6N-1}$$

Allora: $\Omega(N, E, V) e^{-\beta E} \propto E^{6N-1} e^{-\beta E}$;

$$E^{6N-1} e^{-\beta E} \rightarrow 0 \text{ per } E \rightarrow 0$$

$$\text{e } E^{6N-1} e^{-\beta E} \rightarrow 0 \text{ per } E \rightarrow +\infty.$$

Allora l'energia più probabile è: $0 < \bar{E} < +\infty$.

Risultato: $\exists \bar{E} > 0$ tale che:

$$Z(N, T, V) \approx \Omega(N, \bar{E}, V) e^{-\beta \bar{E}}.$$

Allora $F(N, T, V) = -\beta^{-1} \log Z(N, T, V)$

$$= -\beta^{-1} \log \Omega(N, \bar{E}, V) - \beta^{-1} (-\beta E)$$

$$= \beta^{-1} \frac{1}{k_B} S(N, \bar{E}, V) + \bar{E}$$

Oppure: $F(N, T, V) = \bar{E} - T S(N, \bar{E}, V)$

con S l'entropia microcanonica.

Trasformata di Legendre: l'equazione per F e S si può anche scrivere come

$$-\frac{F(N, T, V)}{T} = S(N, \bar{E}, V) - \bar{E} \cdot \frac{1}{T}$$

Dato l'entropia $S(N, \bar{E}, V)$ ottengo la relazione tra energia e temperatura $\frac{1}{T} = \frac{\partial S(N, \bar{E}, V)}{\partial \bar{E}}$ ||

Usando l'equazione "nell'altra direzione" ottengo $\bar{E}(N, \frac{1}{T}, V)$.

La trasformata di Legendre adesso è definita come $S(N, \bar{E}(N, \frac{1}{T}, V), V) - \bar{E}(N, \frac{1}{T}, V) \cdot \frac{1}{T}$.

Allora $-\frac{F(N, T, V)}{T}$ è esattamente la trasformata di Legendre cambiando la variabile \bar{E} per $\frac{1}{T}$.

Idea: così non dipende più da \bar{E} :

$$\frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(-\frac{F(N, T, V)}{T} \right) = \frac{\partial}{\partial \bar{E}} \left(S(N, \bar{E}, V) - \bar{E} \cdot \frac{1}{T} \right)$$

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

Proviamo a calcolare la pressione:

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

$$= \frac{\partial S}{\partial \bar{E}}(N, \bar{E}(N, \frac{1}{T}, V), V) \frac{\partial \bar{E}}{\partial V}(N, \frac{1}{T}, V) + \frac{\partial S}{\partial V}(N, \bar{E}(N, \frac{1}{T}, V), V)$$

derivata rispetto solo qua

$$= \frac{1}{T} - \frac{\partial \bar{E}}{\partial V}(N, \frac{1}{T}, V) \frac{1}{T}$$

cancellazione

derivata esiste
solo qua

$$= \frac{\partial S}{\partial V} (N, \bar{E}(N, T, V), V) = \frac{1}{T} P.$$

Allora $p(N, T, V) = - \frac{\partial F(N, T, V)}{\partial V}$.

Come nella meccanica analitica la velocità e il momento che formano coppie di variabili coniugate, qua abbiamo la coppia di variabili coniugate di energia e temperatura inversa.

La stessa procedura è anche possibile per la coppia (N, μ) , μ chiamato il potenziale chimico.

Così si ottiene l'insieme gran canonico.