

# 1 Introduzione

In numerosi esperimenti, il sistema studiato non è in una condizione adiabatica ( $dQ = 0$ ), bensì a contatto con un termostato. In questo caso sono possibili passaggi di energia dal sistema al *reservoir* e viceversa. Quello che sperimentalmente si controlla dunque non è l'energia del sistema studiato bensì la sua temperatura.

Come possiamo descrivere la statistica di un sistema a temperatura fissata, e non — come nel microcanonico — a energia fissata ?

Per farlo consideriamo il caso in cui il nostro sistema (con volume e numero di particelle fissate) sia parte di un sistema più grande, con il quale non scambia solo energia. Ci mettiamo nel caso in cui il nostro sistema abbia un volume  $V_1$  ed un numero di particelle  $N_1$  molto minori di quelle del sistema  $V_2$  e  $N_2$ . Questa scelta è necessaria se vogliamo lavorare in condizioni in cui uno scambio di energia tra il sistema 1 ed il sistema 2 non alteri la temperatura del sistema 2.

# 2 L'insieme Canonico

Partiamo da quello che abbiamo imparato nel caso del microcanonico. Il sistema composto dai due sottosistemi (uno piccolo ed uno grande) è isolato e dunque ha una energia ben precisa che sarà compresa tra  $E$  e  $E + 2\Delta$ . Quindi, come prima,  $E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$ . Sempre come visto prima, sappiamo che i due sottosistemi acquisiranno due specifici valori di energia  $\bar{E}_1$  e  $\bar{E}_2$ , naturalmente con  $E_2 \gg E_1$ .

La (densità di ) probabilità di trovare il sistema 1 in  $(p_1, q_1)$  e il due in  $(p_2, q_2)$  è, essendo il sistema somma microcanonico,

$$\rho(p_1, q_1, p_2, q_2) = \frac{1}{\Gamma_{1+2}(E_1 + E_2)}$$

La (densità di ) probabilità di trovare il sistema 1 in  $(p_1, q_1)$ , cioè con energia  $E_1 = H_1(p_1, q_1)$ , indipendentemente dallo stato del sistema 2 è invece scrivibile (marginalizzazione) integrando su tutti i possibili valori di  $p_2, q_2$ , compatibili con  $H_1(p_1, q_1) = E_1$ . Quindi

$$\rho(p_1, q_1) = \int \rho(p_1, q_1, p_2, q_2) \delta(E - E_1 - H_2) dp_2 dq_2 = \int dp_2 dq_2 \frac{\delta(E - E_1 - H_2)}{\Gamma_{1+2}(E_1 + E_2)} = \frac{\Gamma_2(E - E_1)}{\Gamma_{1+2}(E_1 + E_2)}$$

Poiche' il sistema 2 e' molto piu' grande del sistema 1, possiamo espandere  $\ln \Gamma_2(E - E_1)$  come

$$k_B \ln \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left( \frac{\partial S_2(E)}{\partial E} \right)_{E_1=0 \text{ equivalente a } E=E_2} = S_2(E) - \frac{E_1}{T}$$

per cui

$$\rho(p_1, q_1) = e^{-\beta H_1(p_1, q_1)} \frac{\Gamma_2(E)}{\Gamma_{1+2}(E)}$$

Ne consegue, visto che le due funzioni  $\Gamma$  non dipendono da  $p_1, q_1$  e' possibile eliminare il pedice 1 (visto che il risultato e' indipendente dalle proprieta' del sistema grande (reservoir) che entra solo tramite la temperatura) e scrivere

$$\rho(p, q) \sim e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

dove  $\beta = 1/k_B T$ . Imponendo la adimensionalita' e la indistinguibilita' possiamo definire

$$\rho(p, q) = \frac{1}{Q_N} \frac{1}{h^{3N} N!} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

dove  $Q_N$ , chiamata *funzione di partizione*, garantisce la normalizzazione della probabilita'

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

Notiamo che  $Q$  e' funzione di  $N, V, T$ . Notiamo anche che ora non abbiamo piu' alcuna limitazione sulle configurazioni che vengono campionate. Tutte sono tecnicamente esplorabili, ma la probabilita' che esse vengano esplorate dipende dalla energia. Notiamo anche che ad alte temperature, tutti gli stati tornano ad avere la stessa probabilita' (l'entropia domina), mentre a basse temperature gli stati con piu' bassa energia diventano i piu' probabili. Il sistema tende verso gli stati di minima energia raffreddandosi.

La funzione di partizione contiene tutti gli elementi necessari per quantificare la termodinamica del sistema. Infatti il logaritmo di  $Q_N$  ha esattamente il significato di energia libera di Helmholtz,  $A(V, T, N)$ , cioe' di quel potenziale termodinamico la cui estremizzazione indica la condizione di equilibrio di un sistema chiuso ma a contatto con un bagno termico a temperatura  $T$ . La connessione tra termodinamica e meccanica statistica nell'insieme canonico  $A$  e' fornita dalla relazione

$$A(V, T, N) = -k_B T \ln Q_N(V, T)$$

Per verificare l'uguaglianza di questa  $A$  con quella usata in termodinamica ricordandoci che (in termodinamica)  $A = U - TS$ , che  $dA = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$ . Poiche'

$$dA = \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V dT$$

Uguagliando le due espressioni in termodinamica si trovano le espressioni per  $P$  e  $S$  come

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \quad (1)$$

Se torniamo ora alla espressione statistica di  $A$  e deriviamo  $A$  rispetto a  $T$  troviamo

$$\left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -k_B \ln Q_N(V, T) - k_B T \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \frac{\partial}{\partial T} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

e moltiplicando per  $T$

$$T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = A - k_B T^2 \frac{1}{Q_N(V, T)} \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \frac{\mathcal{H}(p, q)}{k_B T^2} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)} = A - \langle \mathcal{H} \rangle$$

Quindi, indicando con  $U = \langle \mathcal{H} \rangle$

$$A = U + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

che coincide con la definizione della  $A$  termodinamica e della  $S$  definita in Eq. 1

## 2.1 Cosa e' la pressione

Vediamo il significato statistico di pressione, quando  $\beta A = -\ln Q_N$ .

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_T \quad (2)$$

Assumendo che il sistema sia contenuto in un cubo di lato  $L$  e volume  $V = L^3$  possiamo esplicitare la dipendenza dal volume con un cambio di coordinante, passando da  $q$  a coordinate scalate  $t = q/L$ . In questo modo  $0 < q < L$  e  $0 < t < 1$ . Il cambio porta ad esplicitare in  $Q_N$  la dipendenza da  $V$  in due contributi. Il  $V^N$  che nasce dal cambio di variabili e nella residua dipendenza da  $V$  della Hamiltoniana. Scriviamo dunque

$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} V^N \int dp^{3N} dt^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p, t)}$$

e

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial Q_N}{\partial V}\right)_T &= \frac{1}{N!h^{3N}}NV^{N-1} \int dp^{3N} dt^{3N} e^{-\beta\mathcal{H}(p,t)} - \frac{1}{N!h^{3N}}V^N \int dp^{3N} dt^{3N} \beta \frac{\partial H}{\partial V} e^{-\beta\mathcal{H}(p,t)} = \\ &= \frac{N}{V}Q_N - \beta \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle Q_N \end{aligned}$$

per cui

$$P = k_B T \frac{N}{V} - \left\langle \frac{\partial H}{\partial V} \right\rangle$$

La pressione ha dunque due contributi. Il primo, che come riconoscerete e' la pressione del gas ideale, e sempre presente (anche quando non ci sono interazioni tra le particelle). E' un contributo di natura prettamente entropica e segnala il desiderio del sistema di espandersi per guadagnare volume da esplorare. Il secondo contributo e' la media statistica della variazione della energia associata ad una variazione isotropa del sistema. Questo contributo naturalmente e' presente solo se c'e' una interazione tra le particella, la cui energia cambia a causa della variazione della distanza relativa introdotta dalla espansione/compressione del sistema.

## 2.2 Probabilita' che il sistema abbia energia $\epsilon$

Abbiamo visto che il sistema esplora tutti gli stati a temperature molto alte e invece tende allo stato fondamentale (minima energia) a temperature molto basse. E' interessante quindi chiedersi, a fissata temperatura, quali valori di energia il sistema campionera' preferenzialmente. La quantita' piu' adeguata per rispondere a questa domanda e' la probabilita'  $P(\epsilon)$  che il sistema abbia a temperatura  $T$  una energia  $\epsilon$ . Ancora una volta, marginalizziamo la probailita' canonica inserendo una delta  $\delta(H - \epsilon)$

$$\begin{aligned} P(\epsilon) &= \int dp^{3N} dq^{3N} \delta(H - \epsilon) \frac{1}{h^{3N}N!} e^{-\beta\mathcal{H}(p,q)} \frac{1}{Q_N} = e^{-\beta\epsilon} \frac{1}{Q_N} \int dp^{3N} dq^{3N} \delta(H - \epsilon) \frac{1}{h^{3N}N!} = \\ &= e^{-\beta\epsilon} \frac{1}{Q_N} \Gamma^{microcanonica}(\epsilon) = e^{S(\epsilon)/k_B} e^{-\beta\epsilon} \frac{1}{Q_N \Delta\epsilon} \end{aligned}$$

che possiamo anche riscrivere come

$$P(\epsilon) = \frac{1}{\Delta\epsilon Q_N} e^{-\beta[\epsilon - TS(\epsilon)]}$$

Questo mostra chiaramente che le configurazioni piú probabili non sono quelle con energia minima, bensí quelle con valore minimo di

$$\epsilon - TS(\epsilon)$$

Guardiamo anche come possiamo esprimere  $Q_N$  come somma sui possibili valori di  $\epsilon$ . Considerando che le probabilita' sono normalizzate, possiamo scrivere

$$1 = \int d\epsilon P(\epsilon) \rightarrow Q_N = \frac{1}{\Delta\epsilon} \int d\epsilon e^{-\beta[\epsilon - TS(\epsilon)]} = \frac{1}{\Delta\epsilon} \int d\epsilon \Gamma_{\Delta}(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} = \int d\epsilon \Gamma^{\text{microcanonica}}(\epsilon) e^{-\beta\epsilon}$$

Avremmo ottenuto lo stesso risultato ricordando che  $\int d\epsilon \delta(A - \epsilon) = 1$  e dunque

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta\mathcal{H}(p, q)} = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\epsilon \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta\mathcal{H}(p, q)} \delta(H(q, p) - \epsilon) = \\ \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} \int dp^{3N} dq^{3N} \delta(H(q, p) - \epsilon) = \int d\epsilon \Gamma(\epsilon) e^{-\beta\epsilon} = \frac{1}{\Delta\epsilon} \int d\epsilon e^{-\beta(\epsilon - TS(\epsilon))}$$

Da ora in poi trascuriamo il  $\Delta\epsilon$ , che come sappiamo non ha alcun effetto nel limite termodinamico.

Sfruttando il fatto che  $Q_N = \int d\epsilon e^{-\beta(\epsilon - TS(\epsilon))}$  e notando che sia  $\epsilon$  sia  $S(\epsilon)$  sono estensive possiamo stimare  $Q_N$  con il punto sella.

Chiamando  $f(\epsilon) = \epsilon - TS(\epsilon)$  e  $\bar{\epsilon}$  il valore  $\bar{\epsilon}$  per il quale la derivata dell' argomento dell' esponenziale e' nullo e' dato da

$$\frac{d}{d\epsilon} f(\epsilon) = \frac{d}{d\epsilon} [\epsilon - TS(\epsilon)] = 0 \quad 1 - T \frac{dS}{d\epsilon} \Big|_{\epsilon=\bar{\epsilon}} = 0$$

Possiamo mostrare che effettivamente  $\bar{\epsilon}$  e' un minimo di  $f(\epsilon)$ , prima definiamo la funzione

$$T(\epsilon) \equiv \left( \frac{dS}{d\epsilon} \right)^{-1}$$

e poi calcoliamo la derivata seconda come

$$\frac{d^2 f(\epsilon)}{d\epsilon^2} = -T \frac{d}{d\epsilon} \frac{1}{T(\epsilon)} = -T \frac{1}{T(\epsilon)^2} \frac{dT(\epsilon)}{d\epsilon} = T \frac{1}{T(\epsilon)^2} \frac{1}{C_V(\epsilon)}$$

che calcolata in  $\bar{\epsilon}$  ci da

$$\frac{d^2 f(\epsilon)}{d\epsilon^2}(\bar{\epsilon}) = \frac{1}{TC_V(\bar{\epsilon})}$$

Quindi  $f(\epsilon)$  ha un minimo (ricordando che  $C_V \geq 0$ ) in  $\epsilon = \bar{\epsilon}$ . Considerando il  $-\beta$ , l'argomento dell'esponenziale ha un massimo in  $\epsilon = \bar{\epsilon}$ . Essendo  $\bar{\epsilon}$  un massimo locale possiamo usare punto sella

$$Q_N = \int d\epsilon e^{-\beta f(\epsilon)} = e^{-\beta f(\bar{\epsilon})} \int d\epsilon e^{-\frac{\beta(\epsilon-\bar{\epsilon})^2}{2TC_V(\bar{\epsilon})}} = e^{-\beta f(\bar{\epsilon})} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}$$

Se ora espandiamo anche  $e^{-\beta[\epsilon-TS(\epsilon)]}$  abbiamo

$$e^{-\beta[\epsilon-TS(\epsilon)]} = e^{-\beta f(\bar{\epsilon})} e^{-\frac{\beta(\epsilon-\bar{\epsilon})^2}{2TC_V(\bar{\epsilon})}}$$

e unendo le due espressioni troviamo

$$\begin{aligned} P(\epsilon) &= \frac{1}{Q_N} e^{-\beta[\epsilon-TS(\epsilon)]} = \\ &= \frac{e^{-\beta f(\bar{\epsilon})} e^{-\frac{\beta(\epsilon-\bar{\epsilon})^2}{2TC_V(\bar{\epsilon})}}}{e^{-\beta f(\bar{\epsilon})} \sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}} = \frac{e^{-\frac{\beta(\epsilon-\bar{\epsilon})^2}{2TC_V(\bar{\epsilon})}}}{\sqrt{2\pi k_B T^2 C_V}} \end{aligned}$$

che mostra, ancora una volta, che la distribuzione di un osservabile estensivo e' gaussiana e che il valore quadratico medio delle fluttuazioni dell'energia altro non e' che  $k_B T^2 C_V$

$$\langle (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 \rangle = k_B T^2 C_V$$

Poiche'  $\epsilon \sim N$  e  $C_V \sim N$ ,

$$\frac{\sqrt{\sigma_\epsilon^2}}{\langle \epsilon \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}}$$

che per grandi  $N$  tende a zero. Dunque tutti gli stati campionati nell'insieme canonico hanno di fatto nel limite termodinamico la stessa energia  $\bar{\epsilon}$ .

### 3 Fluttuazioni dell'energia. Metodo alternativo

Abbiamo visto che  $U$  coincide con  $\langle \mathcal{H} \rangle$ . Sostituendo nel denominatore  $Q = e^{-\beta A}$  abbiamo

$$U = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} \mathcal{H}(p, q) e^{\beta(A - \mathcal{H}(p, q))}$$

che possiamo riscrivere come (moltiplicando  $U$  per l'identita'  $\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{\beta(A-\mathcal{H}(p,q))} = 1$ )

$$\frac{1}{N!h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} [U - \mathcal{H}(p, q)] e^{\beta[A(V, T) - \mathcal{H}(p, q)]} = 0$$

Differenziando rispetto a  $\beta$  troviamo

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle [U - \mathcal{H}(p, q)][A(V, T) - \mathcal{H}(p, q) + \beta \frac{\partial A}{\partial \beta}] \rangle = 0$$

ricordandoci che  $A = U + T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = U - \beta \left( \frac{\partial A}{\partial \beta} \right)_V$  per cui

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} + \langle [U - \mathcal{H}(p, q)]^2 \rangle = 0$$

La quantita'  $\langle [U - \mathcal{H}(p, q)]^2 \rangle = \langle \mathcal{H}(p, q)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(p, q) \rangle^2$ , cioe' la varianza di  $\mathcal{H}$ . Dunque le fluttuazioni della energia sono uguali a

$$\langle \Delta H^2 \rangle \equiv \langle \mathcal{H}(p, q)^2 \rangle - \langle \mathcal{H}(p, q) \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = k_B T^2 \frac{\partial U}{\partial T} = k_B T^2 C_V$$

### 3.1 Valori medi di osservabili

$$\langle O \rangle_\epsilon = \frac{1}{Q_N} \int d\epsilon e^{-\beta\epsilon} e^{-S(\epsilon)/k_B} \langle O \rangle_\epsilon$$

e poiche' anche se  $\langle O \rangle_\epsilon$  fosse estensivo, se portato nell'esponenziale contribuirebbe con un termine  $\ln N$  e quindi non modificherebbe  $\bar{\epsilon}$ . Abbiamo cosi'

$$\langle O \rangle_{\text{canonico}} = \langle O \rangle_\epsilon$$

che mostra che il valore dell'osservabile e' quello calcolato su configurazioni con energia tipica  $\bar{\epsilon}$ . Mostra anche l'equivalenza tra l'insieme micro-canonical e l'insieme canonico per i valori medi degli osservabili macroscopici.

## 4 Applicazioni dell'insieme canonico

### 4.1 Gas ideale classico

Nel caso di un gas ideale classico di  $N$  atomi,  $H = \sum H_i$  con  $H_i = \frac{p_i^2}{2m}$ . La funzione di partizione

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int dp^{3N} dq^{3N} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

si fattorizza in

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[ \frac{1}{h^3} \int dp^3 dq^3 e^{-\beta p^2/2m} \right]^N$$

e

$$\frac{V}{h^3} \int dp^3 e^{-\beta p^2/2m} = V \left[ \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m/\beta} \right]^3$$

Definendo una grandezza, chiamata lunghezza termica di De Broile,

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}}$$

$$Q_N(V, T) = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{\Lambda^3} \right]^N$$

che mostra che di fatto, dopo aver mediato sui momenti, ogni particella esplora  $\frac{V}{\Lambda^3}$  stati.  $\Lambda$  e' dell' ordine della lunghezza d' onda di una particella libera quantistica con energia cinetica  $\frac{1}{2}k_B T$  poiche'

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E = \frac{1}{2} k_B T \quad \rightarrow \quad \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{1}{2} k_B T \quad \rightarrow \quad \lambda = \sqrt{\frac{h^2}{m k_B T}}$$

Da qui troviamo l' energia libera di Helmholtz, (utilizzando Stirling)

$$A = -k_B T \ln Q = -k_B T \left\{ N \ln \left[ \frac{V}{\Lambda^3} \right] - N \ln N + N \right\} = -k_B T N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\}$$

che cosi si vede e' una quantita' estensiva.

Se ora calcoliamo l' entropia

$$\begin{aligned} S &= - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = k_B N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left( \frac{\partial \ln \Lambda^3}{\partial T} \right)_V = \\ &k_B N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left( \frac{3 \partial \ln T^{1/2}}{\partial T} \right)_V = k_B N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\Lambda^3} \right] + 1 \right\} + k_B T N \left( \frac{3}{2T} \right) \\ &= k_B N \left\{ \ln \left[ \frac{V}{N\Lambda^3} \right] + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned}$$

Possiamo adesso calcolare l'energia interna come

$$U = A + TS = \frac{5}{2}Nk_B T - Nk_B T = N\frac{3}{2}k_B T$$

Ed infine la pressione

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{Nk_B T}{V}$$

## 4.2 Maxwell-Boltzmann

Abbiamo visto che la funzione di partizione di un gas ideale si fattorizza

$$Q_N = \frac{1}{N!} Q_1^N$$

dove

$$Q_1 = \frac{V}{h^3} \int d\mathbf{p}^3 e^{-\frac{\beta \mathbf{p}^2}{2m}}$$

Possiamo anche fare un passo ulteriore e fattorizzare le 3 direzioni scrivendo

$$Q_1 = Q_x Q_y Q_z \quad Q_\alpha = \frac{L}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}$$

Da qui si vede che la probabilita' che un atomo abbia momento  $p_\alpha$  in una direzione arbitraria e'

$$P(p_\alpha) = \frac{1}{Q_\alpha} \frac{L}{h} e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}} = \frac{e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}}{\int_{-\infty}^{\infty} dp_\alpha e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}} = \frac{e^{-\frac{\beta p_\alpha^2}{2m}}}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

Questa distribuzione prende il nome di distribuzione di Maxwell-Boltzmann. Essendo una distribuzione gaussiana, si vede come il valore quadratico medio del momento di una particella e'

$$\langle p^2 \rangle = mk_B T \quad \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad \langle K \rangle = \frac{k_B T}{2}$$

dove  $\langle K \rangle$  indica l'energia cinetica media della particella. La velocita' termica di un atomo, definita come

$$v_{termica} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

e' per esempio a  $T$  ambiente  $v_{termica} = 1370$  m/s per l'elio. Per l'ossigeno biatomico ( $O_2$ )  $v_{termica} = 476$  m/s (ricordiamo che il cammino libero medio e' dell'ordine di  $10^{-7}$  m nei gas).

### 4.3 Un oscillatore armonico classico unidimensionale in contatto con un bagno termico

In questo caso l' Hamiltoniana e'

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

Poiche' l' Hamiltoniana e' quadratica sia in  $p_x$  che in  $x$  sappiamo gia' che l' energia media e'

$$U = \frac{1}{2}k_B T + \frac{1}{2}k_B T$$

La funzione di partizione classica e'

$$Q = \frac{1}{h} \int e^{-\beta H} dx dp_x = \frac{1}{h} \int e^{-\beta \frac{p_x^2}{2m}} dp_x \int e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega^2 x^2} dx$$

e utilizzando le regole per gli integrali Gaussiani

$$Q = \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m/\beta} \sqrt{2\pi/\beta m\omega^2} = \frac{2\pi}{h\beta\omega} = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

L' energia libera e' dunque

$$A = -k_B T \ln Q = k_B T \ln(\beta\hbar\omega)$$

L' entropia e'

$$S = - \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \{ k_B \ln(\beta\hbar\omega) + k_B T \frac{d}{dT} \ln \frac{1}{T} \} = -k_B [\ln(\beta\hbar\omega) - 1]$$

e, come ci aspettavamo

$$U = A + TS = k_B T \ln(\beta\hbar\omega) - k_B T [\ln(\beta\hbar\omega) - 1] = k_B T$$

Se calcolassimo la pressione, essa originerebbe dal cambio della frequenza  $\omega$  con il volume.

Se volessimo sapere la probabilita' di osservare la particella in  $x$ , indipendentemente dal valore di  $p_x$  dovremmo scrivere

$$P(x)dx = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega^2 x^2}}{\int e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega^2 x^2} dx} dx = \frac{e^{-\beta \frac{1}{2}m\omega^2 x^2}}{\sqrt{2\pi k_B T/m\omega^2}} dx$$

che mostra che la particella esplora preferenzialmente l' origine.

#### 4.4 Un oscillatore armonico quantistico unidimensionale in contatto con un bagno termico

Nel caso di un oscillatore quantistico,

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 X^2$$

e

$$E_n = \hbar\omega \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

La funzione di partizione (somma di tutti i fattori di Boltzmann su tutti gli stati)

$$Q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega n} = e^{-\beta\hbar\omega/2} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Da cui

$$A = -k_B T \ln Q = \frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega})$$

e

$$\langle U \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

Ad alta  $T$ ,  $\langle U \rangle \rightarrow k_B T$ , a bassa  $T$ ,  $\langle U \rangle \rightarrow \frac{\hbar\omega}{2}$ , diversamente dal caso classico.

## 5 Atomi di idrogeno a temperatura $T$

La probabilita' che l' elettrone sia sullo stato  $n = 2$  rispetto alla probabilita' che sia nello stato fondamentale  $n = 1$  e'

$$\frac{P(2)}{P(1)} = \frac{4e^{-\beta E_1/4}}{n^2 e^{-\beta E_1}} = 4e^{-\beta(E_1/4 - E_1)} = 4e^{\beta \frac{3}{4} E_1}$$

A temperatura ambiente ( $T=300$  K),  $k_B T$  espresso in eV e'  $300 \cdot 10^{-4}$  eV per cui

$$\frac{P(2)}{P(1)} = 4e^{-10.2/0.03} = 4 e^{-340}$$

un numero molto piu' piccolo di una mole.

## 6 Un gas di molecole rigide biatomiche

Guardiamo un insieme di molecole rigide biatomiche. Se sono un gas ideale, basta focalizzarsi sul comportamento di 1 singola molecola. Avendo a che fare con gradi di liberta' orientazionali, dobbiamo scrivere per prima cosa l' Hamiltoniana associata alle variabile angolare  $\theta$  e  $\phi$ .

La Lagrangiana e', indicando con  $I$  il momento di inerzia

$$L_{rot} = \frac{1}{2}I(\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2)$$

e

$$p_{\theta} = \frac{\partial L_{rot}}{\partial \dot{\theta}} = I\dot{\theta}$$

$$p_{\phi} = \frac{\partial L_{rot}}{\partial \dot{\phi}} = I\sin^2 \theta \dot{\phi}$$

per cui

$$H = \frac{p_{\theta}^2}{2I} + \frac{p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta}$$

La funzione di partizione di una molecola biatomica e' dunque

$$Q = \frac{1}{h^2} \int d\theta d\phi dp_{\theta} dp_{\phi} e^{-\beta H_{rot}} = \frac{1}{h^2} \int d\phi \int dp_{\theta} e^{-\beta \frac{p_{\theta}^2}{2I}} \int d\theta \int dp_{\phi} e^{-\beta \frac{p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta}}$$

e svolgendo i primi due integrali e poi l' ultimo

$$\begin{aligned} Q &= \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{2\pi 2Ik_B T} \int d\theta \int dp_{\phi} e^{-\beta \frac{p_{\phi}^2}{2I \sin^2 \theta}} = \frac{2\pi}{h^2} \sqrt{2\pi 2Ik_B T} \int d\theta \sqrt{2Ik_B T \sin^2 \theta} \\ &= \frac{(2\pi)^2 Ik_B T}{h^2} \int d\theta \sin \theta = 2 \frac{(2\pi)^2 Ik_B T}{h^2} \end{aligned}$$

Dalla funzione di partizione possiamo calcolare l' energia in funzione della temperatura ed il calore specifico trovando

$$U = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = k_B T$$

e

$$C_V = k_B$$

## 7 Un dipolo in un campo elettrico esterno

Guardiamo un gas di dipoli elettrici non interagenti in un campo elettrico costante esterno.

L' hamiltoniana di un dipolo in un campo elettrico e'

$$H = H_{rot} - \vec{\mu} \cdot \vec{E}$$

ed assumendo che il campo elettrico sia orientato verso  $z$

$$H = H_{rot} - \mu E \cos \theta$$

dove  $\theta$  e' l' angolo tra il dipolo e l' asse  $z$ .

Riprendendo il calcolo che abbiamo fatto per molecole biatomiche (ripartendo dall' ultimo passaggio troviamo

$$Q = \frac{(2\pi)^2 I k_B T}{h^2} \int d\theta \sin \theta e^{\beta \mu E \cos \theta}$$

$$\begin{aligned} \int d\theta \sin \theta e^{\beta \mu E \cos \theta} &= \int_0^\pi e^{\beta \mu E \cos \theta} \sin \theta d\theta = - \int_0^\pi e^{\beta \mu E \cos \theta} d \cos \theta = \\ &= \frac{1}{\beta \mu E} \int_{-\beta \mu E}^{\beta \mu E} e^x dx = \frac{1}{\beta \mu E} (e^{\beta \mu E} - e^{-\beta \mu E}) \end{aligned}$$

per cui

$$Q = \frac{(2\pi)^2 I k_B T}{h^2} \frac{1}{\beta \mu E} (e^{\beta \mu E} - e^{-\beta \mu E})$$

La probabilita' di fare una misura e trovare il dipolo orientato con un angolo  $\theta$  e' dunque

$$P(\theta) d\theta = \frac{e^{\beta \mu E \cos \theta} \sin \theta d\theta}{\int e^{\beta \mu E \cos \theta} \sin \theta d\theta}$$

Se vogliamo calcolare l' orientazione media del dipolo (cioe'  $\langle \mu_z \rangle$ ), possiamo scrivere, visto che  $\mu_z = \mu \cos \theta$

$$\langle \mu_z \rangle = \mu \frac{\int_0^\pi e^{\beta \mu E \cos \theta} \cos \theta d\Omega}{\int_0^\pi e^{\beta \mu E \cos \theta} d\Omega} = \mu \frac{\int_0^\pi e^{-\beta \mu E \cos \theta} \cos \theta d \cos \theta}{\int_0^\pi e^{\beta \mu E \cos \theta} d \cos \theta}$$

Definendo  $\alpha = \beta\mu E$ , e cambiando variabile  $x = \cos\theta$  l'espressione si semplifica in

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} x dx}{\int_{-1}^1 e^{\alpha x} dx} = \frac{d}{d\alpha} \ln \int_{-1}^1 e^{\alpha x} \frac{d(\alpha x)}{\alpha} = \frac{d}{d\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} (e^\alpha - e^{-\alpha}) =$$

$$\frac{\langle \mu_z \rangle}{\mu} = \frac{d}{d\alpha} \ln \frac{1}{\alpha} 2 \sinh(\alpha) = \left[ \coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = L[\alpha]$$

dove  $L(x)$  e' conosciuta come funzione di Langevin. Per  $x$  piccoli,  $L(x) \approx x/3$  (sviluppa numeratore e denominatore fino al terzo ordine). Quindi, un gas di  $N$  dipoli immersi in un campo elettrico debole presentera' una "magnetizzazione" per unita' di volume pari a

$$M(E) = \frac{N}{V} \mu \frac{\beta \mu E}{3} = \frac{N \mu^2}{3 k_B T} E$$

proporzionale al campo applicato  $E$  ed inversamente proporzionale a  $T$  (legge di Curie). Il coefficiente di proporzionalita' prende il nome di "susceptivita' ed indica quanto il sistema e' sensibile all' effetto del campo esterno. Per campi molto intensi,  $\tanh \rightarrow 1$  e anche  $L(\alpha) \rightarrow 1$ , e dunque la magnetizzazione satura al valore

$$M(E \rightarrow \infty) = \frac{N \mu}{V}$$

## 8 Un polimero (siti connessi da molle)

Un esempio interessante di oscillatore armonico e' costituito da una catena di siti connessi da molle, un modello semplificato di una catena polimerica. Le  $N + 2$  particelle sono individuate da un indice che va da 0 a  $N + 1$  dove i siti 0 e  $N + 1$  indicano le due estremita' del polimero.

$$\mathcal{H} = \sum_{i=0}^{N+1} \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \sum_{i=0}^N \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2$$

Il polimero e' incluso in un volume  $V$  molto piu' grande della lunghezza del polimero. Assumiamo che le estremita' siano fisse in  $\mathbf{r}$  e  $\mathbf{r}'$  ( e dunque i loro momenti nulli).

La funzione di partizione e'

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \int d^N \mathbf{p} \int d^N \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{i=0}^{N+1} \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 \right) \right] \right\}$$

L' integrazione sui momenti e' immediata

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int d^N \mathbf{r} \exp \left\{ -\beta \left[ \sum_{i=0}^N \left( \frac{m\omega^2}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 \right) \right] \right\}$$

Per risolvere l' integrazione sulle coordinate usiamo un cambio di variabile un po' anomalo

$$\mathbf{u}_k = \mathbf{r}_k - \frac{k\mathbf{r}_{k+1} + \mathbf{r}}{k+1}$$

la cui trasformazione inversa, ricorsiva, e'

$$\mathbf{r}_k = \mathbf{u}_k + \frac{k}{k+1} \mathbf{r}_{k+1} + \frac{1}{k+1} \mathbf{r}$$

Occorre partire da  $k = N$ , per il qual valore

$$\mathbf{r}_N = \mathbf{u}_N + \frac{N}{N+1} \mathbf{r}' + \frac{1}{N+1} \mathbf{r} \quad \mathbf{u}_N = \mathbf{r}_N - \frac{N\mathbf{r}' + \mathbf{r}}{N+1}$$

per passare a  $k = N - 1$ ,

$$\mathbf{r}_{N-1} = \mathbf{u}_{N-1} + \frac{N-1}{N} \mathbf{r}_N + \frac{1}{N} \mathbf{r} \quad \mathbf{u}_{N-1} = \mathbf{r}_{N-1} - \frac{(N-1)\mathbf{r}_N + \mathbf{r}}{N}$$

fino a  $N = 1$ .

Ci si puo' convincere, per esempio per induzione studiando il caso  $N = 3$ , che

$$\sum_{i=0}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i+1})^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{i+1}{i} \mathbf{u}_i^2 + \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right)$$

La matrice Jacobiana associato a questo cambio di variabili e'

$$J = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 & 1/3 & \dots & 1/N \\ 0 & 1 & 2/3 & \dots & 2/N \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 3/N \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

cioe' una matrice con determinante unitario. Quindi possiamo riscrivere  $Q$  come

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int d^N \mathbf{u} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \left[ \sum_{i=1}^N \left( \frac{i+1}{i} \mathbf{u}_i^2 \right) \right] \right\} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\}$$

Gli integrali, ora gaussiani, possono essere immediatamente calcolati per dare

$$Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \prod_{i=1}^{3N} \left( \frac{i}{i+1} \right)^{3/2}$$

e poiche'

$$\prod_{i=1}^{3N} \left( \frac{i}{i+1} \right)^{3/2} = \left( \frac{1}{N+1} \right)^{3/2}$$

$$\begin{aligned} Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') &= \frac{1}{h^{3N}} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \left( \frac{2\pi}{\beta m \omega^2} \right)^{3N/2} \left( \frac{1}{N+1} \right)^{3/2} = \\ &= \left( \frac{2\pi}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left( \frac{1}{N+1} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 \right\} \end{aligned}$$

Questa espressione indica la probabilita' di una certa distanza end-to-end  $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ . Se integriamo anche sulle posizioni e i momenti del primo e dell' ultimo sito troviamo

$$Q(N, V, T) = \left( \frac{1}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left( \frac{1}{N+1} \right)^{3/2} \frac{1}{h^6} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^3 \int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} \exp \left\{ -\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2 \right\}$$

and passando a centro di massa e distanza relativa l' integrale fornisce un termine di volume ed un altro integrale gaussiano

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \left( \frac{1}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left( \frac{1}{N+1} \right)^{3/2} \frac{1}{h^6} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^3 V \left( \frac{2\pi(N+1)}{\beta m \omega^2} \right)^{3/2} = \\ &= \left( \frac{1}{h\omega\beta} \right)^{3N} \left( \frac{2\pi}{h\beta\omega} \right)^3 \left[ \left( \frac{m}{h} \right)^2 \right]^{3/2} V \left( \frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

che si semplifica, ricordando che  $\lambda^{-1} = \sqrt{2\pi k_B T m}/h$ ,

$$Q(N, V, T) = \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \left( \frac{1}{\beta h \omega} \right)^{3(N+1)}$$

E' interessante e fisicamente importante calcolare la distanza media end-to-end

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} \int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-\beta p_0^2/2m} e^{-\beta p_{N+1}^2/2m}}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^6}$$

che corrisponde ad una probabilita'  $P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1})$  di trovare le due estremita' in  $\mathbf{r}_0$  e  $\mathbf{r}_{N+1}$  definita come

$$P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1}) = \frac{\int d\mathbf{p}_0 d\mathbf{p}_{N+1} (\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 Q(N, V, T, \mathbf{r}, \mathbf{r}') e^{-\beta p_0^2/2m} e^{-\beta p_{N+1}^2/2m}}{Q(N, V, T)} \frac{1}{h^6} =$$

$$= \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega}\right)^3 \frac{1}{V} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2\right\}$$

Abbiamo cosi'

$$\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1}|^2 \rangle = \int d\mathbf{r}_0 d\mathbf{r}_{N+1} (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1})^2 P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_{N+1})$$

passando ancora a distanza  $\mathbf{s} \equiv \mathbf{r} - \mathbf{r}_{N+1}$  e centro di massa ed integrando sul volume il centro di massa ed esprimendo  $d\mathbf{s} = 4\pi s^2 ds$

$$\langle |\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_{N+1}|^2 \rangle = \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega}\right)^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \int ds 4\pi s^4 \exp\left\{-\frac{\beta m \omega^2}{2} \frac{1}{N+1} s^2\right\}$$

Utilizzando la formula (for  $n = 2$ )

$$\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(n+1)!!}{2^{n+1} \alpha^n} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad \rightarrow \quad \int_0^\infty x^4 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8\alpha^{5/2}}$$

$$\langle |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^2 \rangle = \left(\frac{1}{N+1}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{\beta \hbar \omega}\right)^3 \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi^3}}{2} \left(\frac{2(N+1)}{\beta m \omega^2}\right)^{5/2} \sim (N+1)$$

che dimostra che la distanza end-to-end al quadrato cresce linearmente con il numero di monomeri del polimero.

## 9 Calcolo della densita' media in un punto per particelle non interagenti

L' osservabile associato alla densita' in un punto  $q$  lo possiamo rappresentare, come

$$\rho(\vec{q}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{q}_i - \vec{q})$$

Il suo valore medio sara', nel caso di un gas ideale

$$\begin{aligned}
\langle \rho(\vec{q}) \rangle &= \frac{\int dq^{3N} dp^{3N} e^{-\beta \sum_i H_i} \rho(q)}{Q_N} \\
&= \frac{\sum_{j=1}^N \int dq_j^3 dp_j^3 e^{-\beta H_j} \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \int dq^{3N-3} dp^{3N-3} e^{-\beta \sum_{i \neq j} H_i}}{\prod Q_i} \\
&= \sum_{j=1}^N \frac{\int dq_j^3 dp_j^3 e^{-\beta H_j} \delta(\vec{q}_i - \vec{q})}{Q_j}
\end{aligned}$$

e poiche' nel denominatore non c'e' la delta, avremo un termine  $V^N$ , mentre al numeratore un termine  $V^{N-1}$  e dunque

$$= N \langle \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) \rangle = \frac{N}{V}$$

Se fosse stato presente un potenziale esterno, agente su singola particella (quindi un sistema sempre composto da particelle non interagenti) avremmo trovato

$$= N \langle \delta(\vec{q}_i - \vec{q}) e^{-\beta H_i(q)} \rangle = \frac{N e^{-\beta V(\vec{q})}}{\int d\vec{q} e^{-\beta V(\vec{q})}}$$

## 10 Particelle non interagenti – Funzioni di partizione di singola particella

Nel caso di particelle non interagenti, abbiamo visto che la funzione di partizione si fattorizza in N funzioni di partizione di singola particella. A sua volta, quest'ultima puo' essere fattorizzata in un prodotto sulle coordinate generalizzate e sui momenti (e sulle tre direzioni se necessario)

$$Q_1 = \frac{1}{h} \int dq^3 e^{-\beta V(\vec{q})} \int dp^3 e^{-\beta p^2/2m}$$

Le associate (densita' di) probabilita' (separate per coordinate e momenti) dunque sono

$$P_q(\vec{q}) = \frac{e^{-\beta V(\vec{q})}}{\int dq^3 e^{-\beta V(\vec{q})}}$$

$$P_p(\vec{p}) = \frac{e^{-\beta p^2/2m}}{\int dp^3 e^{-\beta p^2/2m}}$$

## 11 Particelle non interagenti — significato di $\mu$

Sappiamo che il potenziale chimico (che discuteremo meglio in seguito) e' uguale alla energia libera di Gibbs per particella.

Abbiamo dunque

$$A = -k_B T \ln Q_N = -k_B T \ln \frac{1}{N!} Q_1^N = -k_B T (-N \ln N + N + N \ln Q_1)$$

con

$$Q_1 = \frac{1}{h^3} \int dp^3 dq^3 e^{-\beta H}$$

$$G = A + PV = k_B T (N \ln N - N - N \ln Q_1) + N K_B T = N k_B T \ln \frac{N}{Q_1}$$

E dunque, visto che  $\mu = G/N$ , per particelle indipendenti

$$\beta \mu = - \ln \frac{Q_1}{N}$$

Per il gas ideale  $Q_1 = \frac{V}{\lambda^3}$  e

$$\beta \mu = \ln \rho \lambda^3$$

## 12 Numero medio di particelle nel volume $h^3$ intorno a $\vec{q}, \vec{p}$

La densità di probabilita' che la particella 1 sia in  $(\vec{q}, \vec{p})$  e'

$$P(\vec{q}, \vec{p}) = \frac{1}{Q_1} \frac{1}{h^3} e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p})}$$

ed infatti  $\int dp^3 dq^3 P(\vec{q}, \vec{p}) = 1$ . Se adesso moltiplichiamo per  $N$  e per  $h^3$  abbiamo il numero medio di particelle in un intorno  $h^3$  centrato su  $\vec{q}, \vec{p}$ . Ma poiche'

$$\frac{N}{Q_1} = e^{\beta \mu}$$

possiamo anche scrivere

$$N_{MB}(\vec{q}, \vec{p}, \beta, \mu) = N h^3 P(\vec{q}, \vec{p}) = e^{-\beta H(\vec{q}, \vec{p}) + \beta \mu} = e^{-\beta [H_1(\vec{q}, \vec{p}) - \mu]}$$

che costituisce la statistica di Maxwell-Boltzmann per particelle non interagenti

## 13 Relazione Barometrica

Consideriamo un gas di particelle non interagenti contenute in un cilindro di raggio  $R$  e altezza  $H$  in presenza di un campo esterno gravitazionale

$$H = \sum_i \left( \frac{p_i^2}{2m} + mgz_i \right)$$

$$Q_1 = \frac{1}{h^3} \int dx_1 dy_1 dz_1 dp_{x_1} dp_{y_1} dp_{z_1} e^{-\beta \left( \frac{p_{x_1}^2 + p_{y_1}^2 + p_{z_1}^2}{2m} + mgz_1 \right)}$$

L' integrale sui momenti e' un integrale gaussiano,

$$Q_1 = \frac{1}{h^3} (\sqrt{2\pi m/\beta})^3 \pi R^2 \int_0^H dz_1 e^{-\beta mgz_1} = \frac{1}{h^3} (\sqrt{2\pi m/\beta})^3 \pi R^2 \frac{1}{\beta mg} [1 - e^{-\beta mgH}]$$

Se vogliamo calcolare l' energia media, possiamo utilizzare

$$\langle E_1 \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Q_1$$

e scrivendo solo i termini con  $\beta$

$$\begin{aligned} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \ln(\sqrt{2\pi m/\beta})^3 - \ln \beta mg + \ln [1 - e^{-\beta mgH}] \right] \\ &= \frac{3}{2} \frac{d \ln \beta}{d\beta} + \frac{d \ln \beta}{d\beta} - \frac{1}{[1 - e^{-\beta mgH}]} \frac{d(1 - e^{-\beta mgH})}{d\beta} \\ &= \frac{5}{2} k_B T + mgH \frac{e^{-\beta mgH}}{[1 - e^{-\beta mgH}]} \end{aligned}$$

### 13.1 probabilità $\mathcal{P}(z)$ che la particella sia ad altezza $z$

Se ora vogliamo calcolare la probabilità che la particella sia ad altezza  $z$  possiamo marginalizzare la probabilità nel canonico come

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(z) &= \frac{1}{Q_1} \frac{1}{h^3} \int dx_1 dy_1 dz_1 dp_{1x} dp_{1y} dp_{1z} e^{-\beta \left( \frac{p_{1x}^2 + p_{1y}^2 + p_{1z}^2}{2m} + mgz_1 \right)} \delta(z_1 - z) \\ &= e^{-\beta mgz} \frac{\beta mg}{[1 - e^{-\beta mgH}]} \end{aligned}$$

Questa formula mostra che la concentrazione diminuisce con una forma esponenziale con una lunghezza caratteristica  $\xi = k_B T / mg$ . Per la molecola di ossigeno ( $m=32$  g/mol), a temperatura ambiente,  $\xi \approx 8000$  m. Sul monte Everest, la concentrazione di ossigeno è dunque circa 2.7 (1/e) volte minore della concentrazione sul livello del mare.

## 13.2 Pressione

Iniziamo con la pressione sulla cima del contenitore. Per calcolarla variamo  $H$  di  $\delta H$  e calcoliamo la corrispondente variazione di energia libera con il volume ( $\delta V = \pi R^2 \delta H$ )

Ricordiamo che con particelle indipendenti

$$Q = \frac{1}{N!} Q_1^N \quad \rightarrow \quad \beta A = -\ln Q = -N \ln + N + N \ln Q_1 = N \ln \frac{Q_1 e}{N}$$

$$\beta P = -\frac{\partial \beta A}{\pi R^2 \partial H} = \frac{N}{\pi R^2} \frac{\partial \ln Q_1}{\partial H} = \frac{N \beta m g}{\pi R^2} \frac{e^{-\beta m g H}}{[1 - e^{-\beta m g H}]}$$

Per comprendere il risultato, calcoliamo la densità in funzione di  $z$ . Abbiamo già calcolato la probabilità che una particella sia in  $z$ . Quindi il numero di particelle  $N(z)dz$  tra  $z$  e  $z + dz$  sarà

$$N(z)dz = N \mathcal{P}(z)dz$$

e di conseguenza

$$\rho(z) = \frac{N(z)dz}{\pi R^2 dz} = \frac{N \mathcal{P}(z)}{\pi R^2}$$

In  $z = H$ ,

$$\rho(H) = \frac{N}{\pi R^2} e^{-\beta m g H} \frac{\beta m g}{[1 - e^{-\beta m g H}]}$$

per cui

$$\beta P(H) = \rho(H).$$

Per calcolare la pressione ad una altezza generica  $z$  dobbiamo utilizzare un trucco, essendo il sistema non omogeneo. Se, dopo che il gas è in equilibrio, io aggiungessi una parete ad altezza  $z$ , che separa il sistema in due parti, non osserverei in nessuna delle due parti alcun cambio di densità in funzione della altezza. La probabilità  $\mathcal{P}(z)$  rimarrebbe uguale. Questo suggerisce che la formula precedente, usata per la cima del contenitore può essere utilizzata anche a un qualsiasi  $z$  intermedio e

$$\beta P(z) = \rho(z)$$

cioè la legge del gas ideale. In breve, se le particelle non sono interagenti, il potenziale esterno modificherà la densità, ma la pressione, diversa in ogni punto, seguirà sempre la legge del gas ideale. Il gradiente di pressione naturalmente genera una forza, che è proprio quella che viene compensata dal campo esterno.

$$F(z) = P(z)\pi R^2$$

$$F(z+dz) - F(z) = \frac{dF}{dz} dz = \pi R^2 \frac{dP(z)}{dz} dz = \pi R^2 \frac{d\rho(z)}{\beta dz} dz = -\pi R^2 mg \rho(z) dz = -mgN(z) dz$$

Il termine finale è proprio la forza peso applicata alla massa tra  $z$  e  $z + dz$ .

Per convincersi ulteriormente, calcoliamo la densità in funzione di  $z$  per il sistema prima dell'inserimento della parete

$$\rho(z) = \frac{1}{\pi R^2} NP(z) = N \frac{1}{\pi R^2} \beta mg \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgH}]}$$

Se inseriamo una parete ad altezza  $L$ , sotto sono contenute

$$N_L = \int_0^L \rho(z) \pi R^2 dz = N \beta mg \frac{\int_0^L dz e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgH}]} = N \frac{[1 - e^{-\beta mgL}]}{[1 - e^{-\beta mgH}]}$$

Se ora mi concentro solo sul sistema con  $z < L$ , scriverei per la sua  $\rho_L(z)$ , iterando il calcolo già fatto

$$\rho_L(z) = \frac{1}{\pi R^2} N_L \beta mg \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgL}]}$$

e sostituendo  $N_L$

$$\rho_L(z) = \frac{1}{\pi R^2} N \frac{[1 - e^{-\beta mgL}]}{[1 - e^{-\beta mgH}]} \beta mg \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgL}]} = N \frac{1}{\pi R^2} \beta mg \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgH}]} = \rho(z)$$

Facciamo lo stesso per la pressione ad altezza  $L$ . Usando la stessa formula possiamo scrivere definendo

$$\frac{\beta P_L(z)}{N_L} = \frac{\beta mg}{\pi R^2} \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgL}]}$$

e se sostituisco il valore di  $N_L$  troviamo lo stesso profilo di pressione

$$\beta P_L(z) = N \frac{[1 - e^{-\beta mgL}]}{[1 - e^{-\beta mgH}]} \frac{\beta mg}{\pi R^2} \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgL}]} = N \frac{\beta mg}{\pi R^2} \frac{e^{-\beta mgz}}{[1 - e^{-\beta mgH}]} = \beta P(z)$$

Come ci aspettavamo, possiamo anche riscrivere questa formula come

$$\beta P(z) = \rho(z)$$

## 14 Densità degli stati di singola particella

Nel caso di singola particella la probabilità di trovare una energia  $\epsilon$  e'

$$\begin{aligned} P(\epsilon) &= \frac{1}{h^3} \frac{\int dq^3 dp^3 e^{-\beta H_1(q)} \delta(H_1 - \epsilon)}{Q_1} \\ &= \frac{1}{h^3} e^{-\beta \epsilon} \frac{\int dq^3 dp^3 \delta(H_1 - \epsilon)}{Q_1} \equiv \frac{1}{Q_1} e^{-\beta \epsilon} g(\epsilon) \end{aligned}$$

dove ho definito una densità degli stati di singola particella  $g(\epsilon)$  come

$$g(\epsilon) = \frac{1}{h^3} \int dq^3 dp^3 \delta(H_1 - \epsilon)$$

## 15 Densità degli stati di singola particella nel caso del gas ideale in 1,2 e 3 dimensioni.

L' Hamiltoniana di singola particella e'  $\frac{p^2}{2m}$  in tutte le dimensioni

### 15.1 1D

Con il cambio di variabile  $t = p^2/2m$ ,

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{1}{h} \int dq dp \delta(p^2/2m - \epsilon) = \frac{V}{h} 2 \int_0^\infty dp \delta(p^2/2m - \epsilon) \\ &= \frac{\sqrt{2m}}{2} \frac{2L}{h} \int_0^\infty dt \delta(t - \epsilon) \frac{1}{\sqrt{t}} = \sqrt{2m} \frac{L}{h} \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \theta(\epsilon) \end{aligned}$$

### 15.2 2D

$$\begin{aligned} g(\epsilon) &= \frac{1}{h^2} \int dx dy dp_x dp_y \delta(p^2/2m - \epsilon) = \frac{L^2}{h^2} \int_0^\infty 2\pi p dp \delta(p^2/2m - \epsilon) \\ &= \frac{L^2}{h^2} 2m\pi \int_0^\infty d\frac{p^2}{2m} \delta(p^2/2m - \epsilon) = \frac{L^2}{h^2} 2m\pi \theta(\epsilon) \end{aligned}$$

### 15.3 3D

$$\begin{aligned}g(\epsilon) &= \frac{1}{h^2} \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \delta(p^2/2m - \epsilon) = \frac{L^3}{h^3} \int_0^\infty 4\pi p^2 dp \delta(p^2/2m - \epsilon) \\ &= \frac{L^3}{h^3} 2\pi 2m \int_0^\infty p d\frac{p^2}{2m} \delta(p^2/2m - \epsilon) = \frac{L^3}{h^3} 2\pi 2m \sqrt{2m} \int_0^\infty \sqrt{t} dt \delta(t - \epsilon) = \frac{L^3}{h^3} 2\pi 2m \sqrt{2m} \sqrt{\epsilon} \theta(\epsilon)\end{aligned}$$

E' importante notare la diversa dipendenza da  $\epsilon$  nei vari casi e la presenza di  $\theta(\epsilon)$  in tutti i casi. La funzione  $\theta$  ci indica la presenza di una energia minima ed e' definita dalla Hamiltoniana. Nel caso del gas ideale, l' Hamiltoniana e' quadratica in  $p$  e dunque sempre positiva. L' energia piu' bassa, classicamente, che la particella puo' avere (quando la particella e' ferma) e'  $p^2/2m = 0$  e dunque  $\epsilon \geq 0$ .

## 16 Esempi di calcolo di $g(\epsilon)$

Vedi file corrispondente sul sito