

# Meccanica Statistica - Sommario

P. Decleva

20th January 2009

## 1 Programma Esame

1. Relazioni Termodinamiche Fondamentali: definizioni di  $E, H, G, \Omega$  ; variabili naturali e differenziali. Relazioni di Maxwell, cambiamento di variabili. Equazioni di Gibbs-Helmholtz.

2. Distribuzione di Boltzmann, funzione di partizione canonica, degenerazione e densita' degli stati. Connessioni con le variabili termodinamiche  $E, A, S, P, \mu, C_v$ . Funzioni di partizione microcanonica, canonica e grancanonica e loro relazioni.

3. La  $Z$  per il sistema a due livelli, discussione qualitativa, i grafici delle popolazioni dei livelli,  $E, C_v, S$ .

4. La densita' degli stati per le onde stazionarie in una scatola.

5. Il sistema non interagente (gas ideale). Le particelle identiche, la statistica di Boltzmann:  $Z = z^N/N!$ . Separazione dei gradi di liberta' molecolari.

Derivazione della  $Z$  traslazionale (magari ricordare la sua espressione come  $Z = V/\Lambda^3$ ,  $\Lambda = (h^2/2\pi mkT)^{1/2}$ , condizioni di validita' dell'approssimazione classica.

La  $Z$  per l'oscillatore armonico. Discussione qualitativa di  $E, C_v, S$  (grafici) in funzione di  $T$ , il limite classico per  $E$  e  $C_v$ .

Cenno alla  $Z$  rotazionale (le idee), il limite classico per  $E$  e  $C_v$ .

Il teorema di equipartizione classico (enunciato).

6. L'equilibrio chimico, derivazione della  $K$  di equilibrio dalle funzioni di partizione. Calcolo nel caso del gas ideale (in linea di principio).

7. Le vibrazioni nei solidi, discussione qualitativa, i modelli di Einstein e Debye, andamento di  $C_v(T)$ .

8. L'entropia assoluta. Definizione e calcolo dalle proprietà termodinamiche. Calcolo attraverso la MS (in linea di principio).

9. La  $Z$  classica, il contributo configurazionale.

10. Il gas reale, l'equazione di van der Waals, lo sviluppo del viriale. I potenziali intermolecolari: h.s., s.w., L-J, contributi non additivi, discussione qualitativa.

La funzione di distribuzione radiale, suo significato. Espressione dell'energia del sistema per potenziali additivi.

Discussione qualitativa del 2° coefficiente del viriale.

11. Discussione qualitativa delle fasi condensate. Forma della  $g(r)$ .

12. Dinamica Molecolare e Metodo Montecarlo, le idee base.

13. La rappresentazione degli stati attraverso i numeri di occupazione, la  $\Xi$  per il gas ideale quantistico.

## 2 Relazioni Termodinamiche

$$dE = dQ + dW$$

$$dS = \frac{(dQ)_{rev}}{T}$$

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad E = E(S, V, n_i)$$

$$T = (\partial E / \partial S)_{V, n_i} \quad -P = (\partial E / \partial V)_{T, n_i} \quad \mu_i = (\partial E / \partial n_i)_{T, V, n_j}$$

### 2.1 Dalla trasformazione di Legendre, scambiando successivamente

$(V \leftrightarrow P, S \leftrightarrow T, n \leftrightarrow \mu)$

$$H = E + PV \quad dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$A = E - TS \quad dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$G = E - TS + PV \quad dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Omega = E - TS - \sum_i \mu_i n_i \quad d\Omega = -Sdt - PdV - \sum_i n_i d\mu_i$$

## 2.2 Dal teorema di Eulero sulle funzioni omogenee

$$E = TS - PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$H = TS + \sum_i \mu_i n_i$$

$$A = -PV + \sum_i \mu_i n_i$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

$$\Omega = -PV$$

## 2.3 Relazioni di Maxwell

Ad es. da  $A$  :

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial A}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial A}{\partial T}$$

segue

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

e analoghe.

## 2.4 Cambiamento di variabili, esempio (importante!)

$$E(S, V) \rightarrow E(T, V) \quad : \quad S = S(T, V)$$

$$(\partial E / \partial T)_V = (\partial E / \partial S)_V (\partial S / \partial T)_V + (\partial E / \partial V)_S (\partial V / \partial T)_V = C_v$$

$$(\partial E / \partial V)_T = (\partial E / \partial S)_V (\partial S / \partial V)_T + (\partial E / \partial V)_S (\partial V / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - P$$

Nota

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_V \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T = 1$$

## 2.5 Relazioni di Gibbs-Helmoltz

In generale:  $\partial / \partial(1/T) f(T) = \partial f / \partial T \partial T / \partial(1/T) = -T^2 \partial f / \partial T$

$$\frac{\partial(A/T)}{\partial T} = \frac{(\partial A / \partial T)T - A}{T^2} = -\frac{A - TS}{T^2} = -\frac{E}{T^2}$$

$$\partial(A/T) / \partial(1/T) = E$$

e analoga per  $G$

$$\partial(G/T) / \partial(1/T) = H$$

## 3 Distribuzione di Boltzmann

Un sistema quantistico a  $N$  particelle nel volume  $V$

$$H\Psi_i = E_i\Psi_i$$

ha gli autostati  $\Psi_i$  e i corrispondenti livelli energetici  $E_i$ , con degenerazione  $\Omega_i = \Omega(E_i)$

Per un sistema chiuso isoterma ( $NVT$ ) all'equilibrio, a temperatura  $T$ , la probabilita'  $P_i$  che il sistema si trovi nello stato  $\Psi_i$  e' proporzionale al fattore di Boltzmann:

$$P_i = ce^{-\frac{E_i}{kT}}$$

dove  $k$  e' la costante di Boltzmann,  $N_A k = R$ ,  $N_A$  numero di Avogadro,  $R$  costante dei gas, scriveremo anche  $\beta = 1/kT$

La funzione di partizione  $Z$  e' definita come

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

Quindi e'

$$P_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

Nel caso che invece degli stati  $\Psi_i$  individuali, si considerino i livelli energetici  $E_i$ , occorre includere le degenerazioni

$$P(E_i) = \frac{\Omega(E_i)e^{-\beta E_i}}{Z}$$

e

$$Z = \sum_{E_i} \Omega(E_i)e^{-\beta E_i}$$

Le variabili termodinamiche (macroscopiche) sono medie sulla distribuzione microscopica:

$$\bar{E} = \sum_i E_i P_i$$

Le fluttuazioni sono trascurabili, dell'ordine

$$\frac{\Delta E}{\bar{E}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

D'ora in avanti indicheremo con la stessa lettera la grandezza fisica e il suo valore termodinamico, ad es.  $E$  ed  $\bar{E}$ .

Quindi

$$E = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z$$

Combinando con Gibbs-Helmoltz si ottiene la relazione fondamentale

$$A = -kT \log Z$$

(ponendo uguale a 0 la costante di integrazione). Avremo quindi

$$P = -\frac{\partial A}{\partial V}$$

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = k \log Z - kT \frac{\partial}{\partial T} \log Z$$

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i} = -kT \frac{\partial \log Z}{\partial N_i}$$

$$Cv = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

## 4 funzioni di partizione

Per un sistema macroscopico, il numero degli stati e' esponenzialmente grande, e i livelli energetici sono cosi' fitti che si possono approssimare con un continuo. Potremo quindi scrivere in generale

$$\sum_{E_i} \Omega(E_i) = \int W(E) dE, \quad \Omega(E_i) \rightarrow W(E) dE$$

Quindi

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = \int W(E) e^{-\beta E} dE \simeq W(\bar{E}) e^{-\beta \bar{E}}$$

poiche'  $W(E)$  presenta un picco strettissimo attorno a  $\bar{E}$ . Da qui

$$S(N, V, \bar{E}) = k \log W(\bar{E})$$

Per il sistema microcanonico  $(NVE)$  si ha quindi la funzione di partizione

$$S(N, V, E) = k \log W(E) = k \log \Omega$$

Analogamente si puo' passare al sistema grancanonico  $(TV\mu)$ , dove e' fissato il potenziale chimico, ma il numero delle particelle fluttua, con la stessa trasformazione

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_N e^{-\beta N \mu} Z(N, V, T) = \int e^{-\beta N \mu} Z(N, V, T) dN$$

da cui anche

$$\Omega = -kT \log \Xi = -PV$$

## 5 sistema a 2 livelli

Livelli  $\varepsilon_0, \varepsilon_1$ ;  $\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_0$ .

$$Z = e^{-\beta\varepsilon_0}(1 + e^{-\beta\varepsilon})$$

$$n_0 = \frac{1}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \quad n_1 = \frac{e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}}$$

Tutta la dipendenza da T delle variabili termodinamiche sta nel fattore  $(1 + e^{-\beta\varepsilon})$ .

$$e^{-\varepsilon/kT} = e^{-\theta/T} \quad \theta = \frac{\varepsilon}{k}$$

$\theta$  e' la temperatura caratteristica del sistema: per  $T \ll \theta$  il sistema (tutti gli spin) e' congelato nello stato fondamentale, per  $T \gg \theta$  si ha distribuzione uniforme tra i livelli.  $T \simeq \theta$ : temperatura di transizione, attorno alla quale si ha il passaggio da un regime all'altro, le proprieta' termodinamiche mostrano forti variazioni.

## 6 densita' degli stati

Consideriamo onde stazionarie in una scatola (ad es. onde in un corpo elastico, onde elettromagnetiche, particella quantistica nella scatola, etc.)

Le soluzioni sono del tipo

$$f(x) = A \sin(kx) + B \cos(kx)$$

In una dimensione, con le condizioni al contorno

$$f(0) = f(L) = 0$$

e'

$$f_n(x) = A \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Il numero totale di stati fino a  $n$  e'  $N(n)$  e la densita' degli stati e'  $W(n)$ .

$$N(n) = n \quad W(n) = \frac{dN}{dn} = 1$$

In 3D

$$f_{n_x, n_y, n_z} = f_{n_x} f_{n_y} f_{n_z} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, \dots$$

$$n = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}$$

$$N(n) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi n^3 = \frac{\pi}{6} n^3$$

$$W(n) = \frac{dN}{dn} = \frac{\pi}{2} n^2$$

Cambiamento di variabili: fisicamente nell'equazione delle onde  $f(x) = \sin(kx)$ ,  $k$  e' il numero d'onda o il momento della particella. Ricordiamo che per le onde e'

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi\nu}{v}$$

dove  $v$  e' la velocita' di propagazione ( $c$  per la radiazione e.m.). Avremo quindi

$$k = n \frac{\pi}{L} \quad n = \frac{kL}{\pi}$$

$$N(k) = \frac{\pi}{6} \frac{k^3 L^3}{\pi^3} = \frac{V}{6\pi^2} k^3 \quad W(k) = \frac{V}{2\pi^2} k^2$$

$$\nu = \frac{v}{2\pi} k \quad n = \frac{2L}{v} \nu$$

$$N(\nu) = \frac{\pi}{6} \frac{8V}{v^3} \nu^3 = \frac{4\pi V}{3v^3} \nu^3 \quad W(\nu) = 4\pi \frac{V}{v^3} \nu^2$$

Per la particella nella scatola

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{h^2}{8\pi^2 m} \frac{n^2 \pi^2}{L^2} = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad n = \sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}} E^{\frac{1}{2}}$$

$$N(E) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{3}{2}}$$

$$W(E) = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V E^{\frac{1}{2}}$$

## 7 Il sistema non interagente

Per  $N$  particelle

$$H(1, 2, \dots, N) = h(1) + h(2) + \dots + h(N)$$

Se

$$h\varphi_i = \varepsilon_i\varphi_i$$

allora

$$\Psi_I = \varphi_{i_1} \cdots \varphi_{i_N} \quad E_I = \varepsilon_{i_1} + \dots + \varepsilon_{i_N}$$

$$Z = \sum_I e^{-\beta E_I} = z^N \quad z = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

dove  $z$  e' la funzione di partizione per una singola particella. Per particelle identiche, i prodotti  $\Psi_I$  permutati descrivono lo stesso stato. Ignorando l'occupazione multiple (Statistica di Maxwell-Boltzmann, MB) si puo' correggere dividendo per il numero di permutazioni di  $N$  particelle,  $N!$ . Questa e' una buona approssimazione quando il numero di stati accessibili alla singola particella ( $\varphi_i$ ) entro  $\simeq kT \gg N$ . E' quindi

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

e nel caso di piu' componenti  $N_1, N_2, \dots, N_c$

$$Z = \frac{z^{N_1}}{N_1!} \frac{z^{N_2}}{N_2!} \cdots \frac{z^{N_c}}{N_c!}$$

### 7.1 Funzione di partizione di particella singola.

Abbiamo la separazione esatta del moto traslazionale e moti interni:

$$H = H_{tras} + H_{int} \quad E = E_{tras} + E_{int} \quad z = z_{tras}z_{int}$$

Con buona approssimazione vale anche la separazione dei moti elettronico, vibrazionale e rotazionale, da cui

$$E_{int} = E_{rot} + E_{vib} + E_{el} \quad z_{int} = z_{rot}z_{vib}z_{el}$$

(e avremo anche un contributo da parte degli spin nucleari  $z_{nucspin}$ , che di solito si omette, perche' si e' sempre in  $T \gg \theta_{nucspin}$  e quindi da' un contributo costante)

## 8 La funzione di partizione traslazionale

Particella nella scatola

$$E_{tras} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z}$$
$$z = \sum_n e^{-an^2} \quad a = \frac{h^2}{8mL^2kT}$$

I livelli sono molto fitti, si possono approssimare con un continuo

$$z = \int e^{-an^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{8\pi mkTL^2}{h^2}}$$
$$z_{tras} = z^3 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

dove si definisce

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h}{2\pi mkT}}$$

lunghezza d'onda termica.

Si verifica che la condizione di validata' della statistica di MB e'

$$\frac{N\Lambda^3}{V} \ll 1 \quad \Lambda \ll \rho^{-\frac{1}{3}}$$

Da qui si ricavano

$$A, \quad PV = NkT, \quad E = 3/2NkT, \quad C_v = 3/2Nk$$

e la formula di Sakur-Tetrode per  $S$ .

## 9 La funzione di partizione vibrazionale

Oscillatore armonico di frequenza  $\nu$

$$z = \sum_n e^{-\frac{n+\frac{1}{2}}{kT}} = e^{-\frac{\theta}{2T}} \sum_n (e^{-\frac{\theta}{T}})^n = \frac{e^{-\frac{\theta}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta}{T}}}$$

con  $\theta = \frac{h\nu}{k}$  temperatura vibrazionale.

Per

$$T \ll \theta \quad z \sim e^{-\frac{\theta}{2T}}$$

per

$$T \gg \theta \quad z \sim \frac{T}{\theta}$$

Ancora

$$T \rightarrow 0 \quad E_{vib} \rightarrow \frac{1}{2}h\nu \quad C_v \rightarrow 0$$

exponentialmente, e

$$T \rightarrow \infty \quad E_{vib} \rightarrow kT \quad C_v \rightarrow k$$

come  $\frac{1}{T^2}$

## 10 La funzione di partizione rotazionale

Nel limite classico, per la molecola lineare

$$z_{rot} = \frac{T}{\sigma\theta_{rot}} \quad \theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2Ik}$$

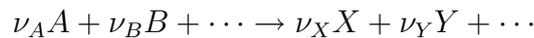
dove  $I$  e' il momento di inerzia, e  $\sigma$  e' il numero di simmetria (1 per la molecola senza centro di simmetria, 2 se ha centro di simmetria). Si generalizza facilmente al caso non lineare.

## 11 Teorema di equipartizione

Nel limite classico, ad ogni contributo cinetico o potenziale all'energia, corrispondente a una dipendenza quadratica del tipo  $E = ay^2$  dal grado di liberta' relativo  $y$ , corrisponde un contributo  $1/2kT$  a  $E$  e  $1/2k$  a  $C_v$

## 12 Equilibrio chimico

Alla reazione



dove  $A, B, \dots$  sono i reagenti  $R$  e  $X, Y, \dots$  sono i prodotti  $P$ , corrisponde la condizione di equilibrio

$$\sum_i^R \mu_i \nu_i = \sum_i^P \mu_i \nu_i$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + kT \log C_i$$

da cui

$$\frac{C_X^{\nu_X} C_Y^{\nu_Y} \dots}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \dots} = K_C = \sum_i^P \mu_i^0 \nu_i - \sum_i^R \mu_i^0 \nu_i$$

Ora

$$\mu_i = \frac{\partial A}{\partial N_i} = kT \log \frac{N_i}{z_i} \Rightarrow \mu_i^0 = kT \log \frac{z_i}{V}$$

$$K_C = \frac{\left(\frac{z_X}{V}\right)^{\nu_X} \left(\frac{z_Y}{V}\right)^{\nu_Y} \dots}{\left(\frac{z_A}{V}\right)^{\nu_A} \left(\frac{z_B}{V}\right)^{\nu_B} \dots}$$

quindi basta sopprimere il fattore  $V$  in  $z_i$  (*tras*) e adoperarle nel calcolo di  $K$

### 13 Vibrazioni nei solidi

$3N$  oscillatori, densità degli stati

$$W(\nu) = 3Ng(\nu) \quad \int g(\nu) d\nu = 1, \quad g(\nu) = 0 \text{ per } \nu > \nu_{max}, \quad g(\nu) = a\nu^2 \text{ per } \nu \text{ piccoli}$$

Origine: onde elastiche, 1 longitudinale, 2 trasversali,  $g(\nu)$  densità degli stati per le onde, proporzionale a  $\nu^2$

Calcolo di  $C_v(T)$ . Sperimentalmente

$$C_v \sim T^3 \text{ per } T \rightarrow 0, \quad \sim 3Nk \text{ per } T \rightarrow \infty$$

Modello di Einstein:  $3N$  oscillatori armonici tutti alla stessa frequenza caratteristica  $\nu_E$

$$C_v = 3NC_v(\nu_E)$$

dove  $Cv(\nu)$  e' il  $Cv$  di un oscillatore armonico di frequenza  $\nu$ . E' una funzione universale in  $T/\theta_E$ ,  $\theta_E = h\nu_E/k$  temperatura di Einstein. Riproduce abbastanza bene l'andamento qualitativo, ma si annulla esponenzialmente per  $T \rightarrow 0$ .

Modello di Debye

$$g(\nu) = a\nu^2 \quad \text{per } \nu \leq \nu_{max}, \quad = 0 \quad \text{per } \nu > \nu_{max}$$

$\nu_{max}$  e' una frequenza massima arbitraria,  $a$  e' determinata dalla normalizzazione di  $g$ . E' allora

$$C_v(T) = \int_0^{\nu_{max}} g(\nu)C_v(\nu)d\nu$$

Riproduce piuttosto accuratamente i dati sperimentali, anche in questo caso e' una funzione universale di  $T/\theta_D$ , dove  $\theta_D$  e' la temperatura di Debye, calcolabile dalle costanti elastiche, ma in pratica parametro aggiustabile che si ricava fittando i dati sperimentali.

## 14 Entropia assoluta

Terza legge dell'entropia

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S_T = 0$$

cioe la variazione di  $S$  si annulla per ogni processo isoterma

Permette di definire in modo consistente un valore comune, convenzionalmente scelto come 0, per l'entropia di un qualunque sistema (in equilibrio termodinamico) allo 0 assoluto:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$$

Da qui anche

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_v(T) = \lim_{T \rightarrow 0} C_p(T) = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = 0, \quad \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Entropia assoluta da misure calorimetriche

$$S(T, P) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT + \sum_i \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

(per le transizioni di fase intermedie  $T_i$ ). Analogamente per  $S(T, V)$  con  $C_v$  e  $\Delta E_i$ .

Entropia assoluta dalla Meccanica Statistica: se a  $(T, P)$  o a  $(T, V)$  scelte il sistema e' allo stato gassoso,  $S$  per il gas ideale si puo' calcolare come

$$S = S_{tras} + S_{rot} + S_{vib} + S_{el}$$

con le formule disponibili per le molecole. Il contributo dovuto alla non idealita' si puo' calcolare dallo sviluppo del viriale.

## 15 La funzione di partizione classica

Nel limite di validita' della Meccanica Classica, gli stati del sistema di  $N$  particelle sono definiti da coordinate e momenti  $\{r, p\}$ ,  $r = \{r_1, \dots, r_N\}$ ,  $p = \{p_1, \dots, p_N\}$ . E'

$$E = H(p, r) = K + V, \quad K = \sum_i \frac{p_i^2}{2mi} \quad V = V(r_1, \dots, r_N)$$

Ci aspettiamo che il fattore di Boltzmann diventi

$$P(p, r) = w e^{-\beta H(p, r)} / Z$$

e

$$Z = \int e^{-\beta H} w dr dp$$

dove  $w$  e' il peso statistico (densita' degli stati) associato all'elemento di volume  $dr dp$ .

Considerando una particella libera e confrontando col risultato noto, si ottiene  $w = 1/h$ , e per  $N$  particelle non interagenti

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \int e^{-\beta H} dr dp$$

Questo risultato e' valido anche in presenza di interazioni, ed e'

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} \int e^{-\beta K(p)} dp \int e^{-\beta V(r)} dr = \frac{1}{N!\Lambda^{3N}} Z_{conf}$$

con

$$Z_{conf} = \int e^{-\beta V(r)} dr$$

Per particelle con gradi di liberta' interni, che sono comunque separati da quelli traslazionali, e'

$$Z = \frac{1}{N!h^{3N}} Z_{conf} Z_{int}$$

dove  $Z_{int}$  e' quella gia' vista.

Nei limiti di validita' dell'approssimazione classica il problema si riduce quindi a valutare  $Z_{conf}$ .

## 16 Gas Reali

### 16.1 Sviluppo viriale

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + \dots$$

dove  $\rho = \frac{N}{V}$ , anche  $B \equiv B_2, C \equiv B_3$  etc.

Si puo' anche scrivere come serie di potenze in  $P$

$$\frac{PV}{NkT} = 1 + B'P + C'P^2 + \dots$$

e si verifica che  $B' = B/kT, C' = (C - B^2)/(kT)^2$  etc.

Equazione di van der Waals

$$(P + a(\frac{N}{V})^2)(V - Nb) = Nkt$$

## 16.2 Potenziali intermolecolari

Conosciamo gli aspetti qualitativi (per il caso a simmetria sferica): minimo del potenziale a  $r_e$ , con profondita' della buca  $\varepsilon$ ,  $V(r) \rightarrow 0$  come  $-1/r^6$  per  $r \rightarrow \infty$ , e  $V(r) \rightarrow \infty$  in modo molto ripido per  $r \rightarrow 0$ , in particolare per  $r < \sigma$ , dove  $\sigma$  e' il "diametro molecolare" definito da  $V(\sigma) = 0$ ;  $\sigma \sim 0.9r_e$ .

Un potenziale fenomenologico che approssima discretamente  $V(r)$  e' il potenziale di Lennard-Jones (LJ)

$$V(r) = -\varepsilon\left[\left(\frac{r_e}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_e}{r}\right)^6\right] = -4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$

Altri potenziali ancor apiu' semplici, che si prestano a modelli analitici molto usati, sono il potenziale "hard spheres",  $V_{h.s.}$

$$V_{h.s.}(r) = \infty \text{ per } r < \sigma, \quad V_{h.s.}(r) = 0 \text{ per } r > \sigma$$

e il potenziale "square well",  $V_{s.w.}$

$$V_{s.w.}(r) = \infty \text{ per } r < \sigma, \quad V_{s.w.}(r) = -\varepsilon \text{ per } \sigma \leq r \leq \lambda\sigma, \quad V_{s.w.}(r) = 0 \text{ per } r > \lambda\sigma, \quad \lambda \sim 1.5.$$

## 17 Liquidi (cenni)

La gandezza principale che caratterizza i fluidi (gas e liquidi) e' la  $g(r)$ . Vedi Figura. Presenta un primo massimo affilato relativo alla distanza di contatto tra primi vicini, e una serie smorzata di massimi e minimi in corrispondenza delle shell successive. La struttura e' localmente molto ordinata, ma l'ordine e' a corto raggio, e si perde completamente dopo alcuni diametri molecolari. La struttura e' prevalentemente determinata dalla parte repulsiva del potenziale, per questo un buon modello di ordine zero per un liquido e' il fluido di Sfere Rigide (h.s.), come si vede dal confronto delle  $g(r)$ . La  $g(r)$  e l'equazione di stato per il fluido h.s. possono essere ottenute una volta per tutte dalla simulazione computazionale e fittate con convenienti funzioni analitiche.

Osserviamo che la struttura del fluido h.s. e quindi la  $g(r)$  dipendono solo da  $\rho$  ma non da  $T$ . Se ne ricava un'equazione di stato approssimata per i liquidi semplici, della forma

$$P(\rho, T) = P_{h.s.}(\rho, T) - a\rho^2$$

con

$$P_{h.s.} = h(\rho)T$$

che costituisce il punto di partenza per modelli piu' raffinati.

## 18 Simulazioni Computazionali

Simulano il sistema macroscopico come un insieme di  $N$  molecole interagenti.  $N \sim 10^3 - 10^6$  e' grande, ma macroscopicamente piccolo, si devono usare condizioni periodiche al contorno per eliminare effetti di bordo.

### 18.1 Dinamica Molecolare

Partendo da una configurazione iniziale  $\{r(0), v(0)\}$ , genera traiettorie classiche integrando le equazioni di Newton

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i = -\nabla_i V$$

per passi  $\Delta t$  finiti. Si ottiene quindi una successione di configurazioni

$$r(0), r(1), \dots, r(k), \dots, r(n)$$

e analogamente per  $v$  (o  $p = mv$ ). Dopo un tempo iniziale (tempo di equilibrizzazione) necessario per rilassare il sistema dalla configurazione iniziale e portarsi all'equilibrio, le configurazioni generate sono tipiche configurazioni di equilibrio del sistema, da cui si possono calcolare le proprieta' termodinamiche come medie temporali

$$A(r) = \frac{1}{\tau} \sum_i A(r_i) \Delta t = \frac{1}{n} \sum_i A(r_i)$$

In particolare  $T$  da  $K$  (energia cinetica media,  $K = 3/2kT$ ),  $g(r)$  contando le particelle,  $P$  dal teorema del viriale.

### 18.2 Metodo Montecarlo

Le variabili macroscopiche si possono ottenere come medie sulla distribuzione di Boltzmann classica

$$A(r) = \frac{\int A(r) e^{-\beta V(r)} dr}{\int e^{-\beta V(r)} dr} = \frac{\sum_i A(r_i)}{\sum_i 1} = \frac{1}{N} \sum_i A(r_i)$$

se le configurazioni  $r_i$  sono generate con probabilita' uguale al peso di Boltzmann  $e^{-\beta V(r_i)}$  (Importance Sampling). Questo puo' essere ottenuto con l'algoritmo di Metropolis. Data una configurazione  $r_k$  del sistema, si muove a caso una particella, generando la configurazione  $r_{k+1}$ . Se  $V(r_{k+1}) \leq V(r_k)$ , la mossa e' accettata (la configurazione  $r_{k+1}$  diventa la nuova configurazione di riferimento). Se  $V(r_{k+1}) > V(r_k)$  si genera un numero casuale  $s \in [0, 1]$ . Se

$$s < e^{-\beta(V(r_{k+1})-V(r_k))}$$

la mossa e' accettata, altrimenti la configurazione  $r_k$  viene scartata.

Partendo da una configurazione di riferimento  $r_0$  si genera cosi' una catena di configurazioni, come in MD (ma qui non c'e' un tempo fisico). Al solito dopo un certo numero di mosse iniziali si generano configurazioni di equilibrio tipiche del sistema, dunque con la corretta probabilita'  $e^{-\beta V(r_k)}$  voluta, da cui si possono calcolare, come in MD, le quantita' macroscopiche di interesse.

MD puo' descrivere l'evoluzione temporale del sistema, quindi anche fenomeni di non equilibrio. MC puo' trattare anche gradi di liberta' diversi da coordinate e momenti classici, ad es. un sistema di spin.

## 19 La Funzione di Partizione Grancanonica

Ricordiamo che se  $\{\varphi_i\}$  e' una base per una particella, una base per gli stati di  $N$  particelle identiche e' data dai prodotti  $\{\varphi_{i_1}, \varphi_{i_2}, \dots, \varphi_{i_N}\}$  (anti)simmetrizzati. Indicheremo i prodotti (anti)simmetrizzati con  $|i_1 i_2 \dots i_N\rangle$ . In virtu' della simmetria permutazionale, una base si ottiene prendendo tutti gli indici possibili  $\{i_1 < i_2 < \dots < i_N\}$  (fermioni) o  $\{i_1 \leq \dots \leq i_N\}$  (bosoni).

Questi stati possono essere indicizzati in modo equivalente assegnando i numeri di occupazione  $n_i$ , che contano il numero di particelle in ciascuno stato  $\varphi_i$ : ad es. per  $|i_1 i_2 \dots i_N\rangle = |113333455\rangle$ , avremo  $|n_1 n_2 \dots\rangle = |20412000\dots\rangle$  detta rappresentazione dei numeri di occupazione

Avremo dunque

Fermioni:  $n_i = 0, 1$

Bosoni:  $n_i = 0, 1, 2, \dots$

$$\sum_i n_i = N$$

e

$$Z = \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta(n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2 + \dots)}$$

che al solito non si puo' fattorizzare a causa della restrizione sugli  $n_i$ . Se pero' consideriamo la  $\Xi$ , e'

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta\mu N} \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i \varepsilon_i} = \sum_N \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} e^{-\beta \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)}$$

Ora

$$\sum_N \sum_{n_1, n_2, \dots, \sum_i n_i = N} = \sum_{n_1, n_2, \dots}$$

senza restrizioni sugli  $n_i$ , e

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{n_1} e^{-\beta n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2} e^{-\beta n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \dots \\ &= \prod_i \sum_n (e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)})^n \end{aligned}$$

Per i Fermioni

$$\sum_0^1 e^{-\beta n (\varepsilon_i - \mu)} = 1 + e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)}$$

Per i Bosoni

$$\sum_{n=0}^{\infty} (e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)})^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)}}$$

In definitiva

$$\Xi = \prod_i (1 \pm e^{-\beta (\varepsilon_i - \mu)})^{\pm 1}$$

+ per i Fermioni, - per i Bosoni

Le due formule coincidono, e coincidono anche con il risultato classico MB, per  $e^{\beta\mu} \ll 1$ , che rida' la condizione di validita' vista per la statistica di MB.