

« 1-2 Matter is made of atoms

If, in some cataclysm, all of scientific knowledge were to be destroyed, and only one sentence passed on to the next generations of creatures, what statement would contain the most information in the fewest words? I believe it is the atomic hypothesis (or the atomic fact, or whatever you wish to call it) that all things are made of atoms – little particles that move around in perpetual motion, attracting each other when they are a little distance apart, but repelling upon being squeezed into one another. In that one sentence, you will see, there is an enormous amount of information about the world, if just a little imagination and thinking are applied.

To illustrate the power of the atomic idea, ... »

[The Feynman Lectures on Physics Vol. I Ch. 1: Atoms in Motion]

0. Richiami di termodinamica

- equilibrio termodinamico
- 1^a e 11^a legge
- Potenziali termodinamici
Entropia, energia libera, ...
→ Si passa da uno all'altro
via trasformate di Legendre
- Transizioni di fase
ghiaccio \leftrightarrow acqua \leftrightarrow gas

1. "GAS" : MODELLO MECCANICO

gas monoatomico (Elio) in equilibrio termico
molecole \rightarrow punti materiali

$$N = \# \text{ molecole} \sim 10^{23}$$

(q_i, p_i) posizione e momento molecola i

$$q_i \in \Lambda \subset \mathbb{R}^3$$

$$p_i \in \mathbb{R}^3$$

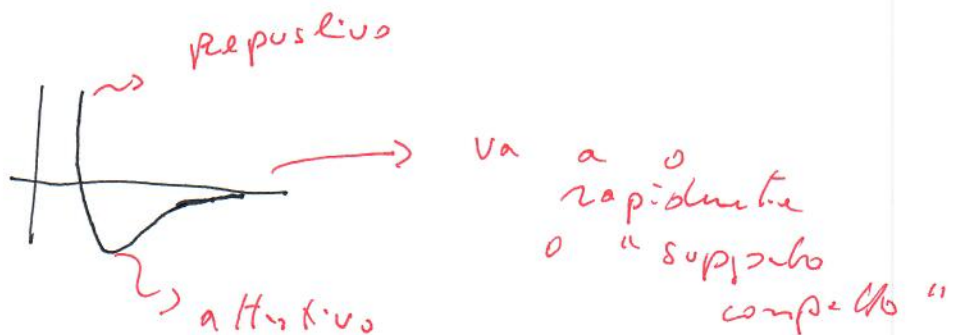
$$H(q, p) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} V(q_i - q_j)$$

$V: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ della forma

$$V(r) = U(|r|)$$

$$U: \mathbb{R}_+ \rightarrow \mathbb{R}$$

$U =$



Spazio delle fasi $\Gamma = \Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}$

$$\left\{ \begin{aligned} \dot{q}_i &= \frac{p_i}{m} \\ \dot{p}_i &= - \frac{\partial H}{\partial q_i} = - \sum_{j \neq i} \partial V(q_i - q_j) \end{aligned} \right.$$

Eq. m.
d'
Newton

+ (ad imp.) interazione elastica
al bordo

Flusso di fase Hamiltoniano

$$\Phi_t(q, p) = (q(t), p(t))$$

SOLUZ. Eq. NI CANONICHE
CON DATO INIZIALE
 q, p

$(\Phi_t)_{t \in \mathbb{R}}$ gruppo di trasf. dello sp. delle fasi

$$\Phi_{t+s} = \Phi_t \circ \Phi_s$$

Per $t=0$ non partiamo da un punto fisso (q, p) ma da una distrib. di prob. μ sullo sp. delle fasi

Come evolve μ ?

$$t \rightarrow t$$

~~$$(\mu \Phi_t)(F) \rightarrow \mu(F)$$~~

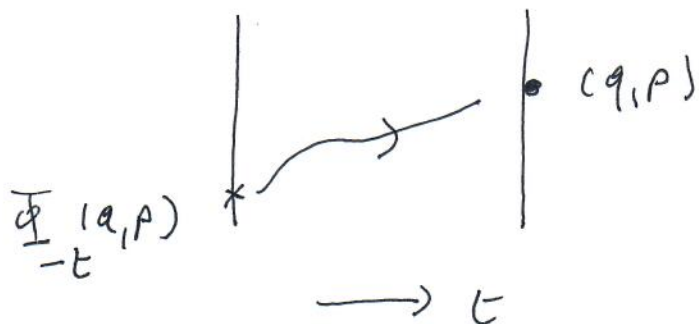
$F: \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ osservabile

$\Phi_t F$ def da $(\Phi_t F)(q, p) = F(\Phi_{-t}(q, p))$

in \mathbb{R}^{2k}

$t=0$

$t=t$



Per dualità sulle probabilità

$$(\mu \Phi_t)(F) = \mu(\Phi_t F)$$

Se $\rho(dq dp) = e dq dp$

allora

misura di Lebesgue
sullo sp. delle
fasi

$$(\rho \phi_t)(dq dp) = e(t) dq dp$$

$$e \dot{e} = de$$

OPERAZIONE DI LIOUVILLE

$$de = \{ H, e \}$$

PARENTESI
DI POISSON

(mettere il segno giusto)

TEO LIOUVILLE

IL FLUSSO DI FASE HAM. CONSERVA
LA MISURA DI LEBESGUE

Ci dice chi sono le prob. invarianti
per il flusso hamiltoniano

~> Vogliamo capire meccanicamente
(i.e. microscopicamente) che es'è
l'equilibrio termodinamico

dim

$$e = \text{costante}$$

$$\Rightarrow \{ e, H \} = 0$$

OSS Siano I_1, I_2, \dots, I_k
integrali primi ($c = \text{costante del moto}$)

$$e(q, p) = g(I_1(q, p), \dots, I_k(q, p))$$

$$g: \mathbb{R}^k \rightarrow \mathbb{R}_+$$

e è invariante per il flusso di fase hamiltoniano

$$\{e, H\} = \dots = 0$$

poiché

$$\{I_j, H\} = 0$$

"la parentesi di Poisson è una derivazione"

POSTULATO MECC. STAT.

L'UNICO INTEGRALE PRIMO RILEVANTE
È L'ENERGIA

LE PROB. SULL SP. DELLE FASI
rilevanti per la meccanica statistica sono
del tipo

$$e(q, p) = g(H(q, p))$$

2. ENSEMBLE MICROCANONICO
 È ENTROPIA

Sistema isolato

PARAMETRI TERMODINAMICI N, V, \bar{E}

\bar{E} è il caso del modello meccanico di prima
 "enti elastici" con le pareti

$$e(q,p) \in \begin{cases} 1 \\ 0 \end{cases} \quad E \leq H(q,p) \leq \bar{E} + \Delta$$

altinti

"postulato di max ignorant" ogni punto
 dello sp. delle fasi compatibile con E ha
 la stessa prob.

$$\Gamma(E) = \int_{E \leq H \leq \bar{E} + \Delta} dq dp$$

volume sp. delle
 fasi accessibile

→ Capolavoro di Boltzmann ←

$$S(E, V) = k \lg \Gamma(E)$$

k costante \rightsquigarrow costante di Boltzmann

Vediamo che S "funziona" da entropia termodinamica (7)

- S è additiva
- vale la 2^a legge

• S è ADDITIVA: 2 sistemi

$$H_{TOT} = H_1 + H_2 + H_{int}$$

~~H_{int}~~ trascurabile

$$H_1 \propto N_1$$

$$H_2 \propto N_2$$

e V assume valore

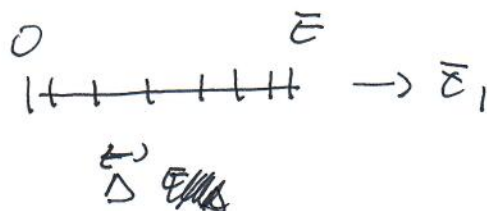
$$\Gamma_1(E_1) = \int dq_1 dp_1$$

$$E_1 < H_1 < E_1 + \Delta$$

$$H_1, H_2 \geq 0$$

$$\Gamma_2(E_2) = \int_{E_2 < H_2 < E_2 + \Delta} dq_2 dp_2$$

Fisso E



$$\Gamma(E) = \int dq dp$$

$$E < H_1 + H_2 < E + 2\Delta$$

$$\approx \sum_i \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i)$$

CONTA
 SOLO
 UN
 TERMINE

sia ora $(\bar{E}_1, \bar{E}_2) = \text{arg max} \left\{ \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) : \bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E \right\}$

$$\Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1) \Gamma_2(\bar{E}_2)$$

$$S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) \leq S(E) \leq S_1(\bar{E}_1) + S_2(\bar{E}_2) + \underbrace{k \ln \frac{E}{\Omega}}_{O(\ln N)}$$

$\underbrace{S_1(\bar{E}_1)}_{O(N)} + \underbrace{S_2(\bar{E}_2)}_{O(N)}$

In fatti abbiamo scoperto di più.
 Chi sono \bar{E}_1, \bar{E}_2 ?

$$\left. \frac{\partial}{\partial \bar{E}_1} \ln \Omega T_1(\bar{E}_1) \right|_{\bar{E}_1 = \bar{E}_1} = \left. \frac{\partial}{\partial \bar{E}_2} \ln \Omega T_2(\bar{E}_2) \right|_{\bar{E}_2 = \bar{E}_2}$$

$$\frac{1}{T} = = \frac{\partial}{\partial U} S(E, U) \quad [Termodinamica]$$

Due sistemi a contatto sono all'equilibrio
 quando $T_1 = T_2$

o 2^a legge

" Per un sistema isolato che passa da un equilibrio ad un altro

$$S(\text{arrivo}) \geq S(\text{partenza}) \quad "$$

Sistema isolato

$$N, E, V$$

N, E non cambiano (c'è isolato)

e V può solo crescere
(per diminuirlo dobbiamo agire sul sistema)

Basta espansione del gas nel vuoto

$$S(E, V) = \kappa \Omega \int_{E < H < E + \Delta} dq dp$$

è manifestamente crescente in V

— e —

in effetti:

$$S(E, V) = \kappa \Omega \int_{E < H < E + \Delta} dq dp$$

$$= \kappa \Omega \int_{H < E} dq dp$$

$$= \kappa \Omega \frac{\partial}{\partial E} \int_{H < E} dq dp$$

sono tutte equivalenti per $N \rightarrow \infty$

Con le regole della termodinamica

10

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (\text{già usata})$$

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} \quad (\text{pressione})$$

scelto

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{1}{T} P dV$$

ovvero

$$dE = T dS - P dV \quad (1^{\text{a}} \text{ legge})$$

RICOSTA

Dalla meccanica

$$H = H(q, p)$$

calcoli

$$\Gamma(E) = \int_{H \leq E} dq dp$$

indivisi

$$S(E, \nu) = \kappa \log \Gamma(E)$$

qui parte la termodinamica

GAS PERFETTO

$$H(q, p) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}$$

$$p_i \in \mathbb{R}^3$$

$$q_i \in \Lambda \subset \mathbb{R}^3$$

$$|\Lambda| = V$$

Calcoliamo il volume sp. delle fasi accessibile

$$\int_{H < E} dq dp = V^N \int_{p_1^2 + \dots + p_N^2 < 2mE} dp_1 \dots dp_N$$

$$B(R) = \{ x \in \mathbb{R}^n : |x|^2 < R^2 \}$$

$$n = 3 \times 1$$

$$R = \sqrt{2mE}$$

Vol $|B(R)| = R^n \frac{\omega_n}{n}$

$$\omega_n = \frac{2 \pi^{n/2}}{\Gamma(\frac{n}{2})}$$

superficie della sfera unitaria in \mathbb{R}^n

Funz. DI EULERO

in fatti

$$\begin{aligned} |B(R)| &= \int_{x_1^2 + \dots + x_n^2 < R^2} dx_1 \dots dx_n = \int_0^R n^{n-1} \omega_n dn \\ &= \frac{R^n}{n} \omega_n \end{aligned}$$

$$\omega_n = \frac{d}{dn}$$

Trucco di integrali gauss.

(12)

$$\int dx_1 \dots dx_n e^{-x_1^2 - \dots - x_n^2} = (\sqrt{\pi})^n$$

||

$$\int_0^\infty dr r^{n-1} \omega_n e^{-r^2} \quad r = \sqrt{t} \quad dr = \frac{1}{2\sqrt{t}}$$

$$= \int_0^\infty dt \frac{1}{2\sqrt{t}} t^{\frac{n}{2}-\frac{1}{2}} e^{-t} \omega_n$$

$$= \int_0^\infty dt \frac{1}{2} \omega_n t^{\frac{n}{2}-1} e^{-t} = \frac{1}{2} \omega_n \Gamma\left(\frac{n}{2}\right)$$

$$\omega_n = \frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}$$

$$\Gamma(m+1) = m!$$

$$\omega_2 = 2\pi$$

$$\omega_3 = \frac{2\pi^{3/2}}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)}$$

$$\frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

$$= 4\pi$$

$$S(\bar{\epsilon}, \nu) = k_B \int_{HCE} dq dp$$

$$= k_B N \ln V + \frac{3}{2} k_B N \ln \bar{\epsilon} + \text{cost}$$

$R_{in} \bar{\epsilon}, \nu$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial \bar{E}} = \frac{3}{2} \frac{kN}{\bar{E}}$$

13

$$\Rightarrow \bar{E} = \frac{3}{2} kN T$$

$$P = T \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{kN T}{V} \Rightarrow PV = kN T$$

\bar{E} venuta dalla termodinamica del gas perfetto