

# 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:

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

$$S_{\text{dist}}(N, E, V) = k_B N \log(V E^{3/2} \pi^{3/2}) - k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right) \left(\log\left(\frac{3N}{2}\right) - \frac{2}{3N}\right) + k_B \left(\frac{3N}{2} - 1\right)$$

$$= k_B N \log(V E^{3/2} E^{3/2}) - k_B \frac{3N}{2} \log\left(\frac{3N}{2}\right) + k_B \log N + k_B \frac{3N}{2} \frac{2}{3N} - k_B \frac{2}{3N} + k_B \frac{3N}{2} - k_B$$

$\sim \log N$     $\sim 1$     $\sim 1$     $\sim \frac{1}{N}$

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

$$S_{\text{dist}}(N, E, V) = k_B N \left( \frac{5}{2} + \log\left( \frac{V}{N} \left( \frac{\pi E}{\frac{3}{2} N} \right)^{3/2} \right) \right)$$

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

$\frac{p}{T} = \frac{\partial S_{\text{dist}}}{\partial V}(N, E, V) = N k_B \frac{1}{V}$  (ottimo)

Ma  $S_{\text{dist}}$  non è una quantità estensiva:

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

Inseriamo il fattore di correzione di Gibbs:

$$S(N, E, V) = k_B \log \Omega(N, E, V) = k_B \log \left( \frac{S_{\text{dist}}(N, E, V)}{N!} \right)$$

$$= k_B \log S_{\text{dist}}(N, E, V) - k_B \log(N!) \quad \text{Stirling}$$

$$= S_{\text{dist}}(N, E, V) - k_B N \log N + k_B N$$

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

Si veda 12/2/2022, pagina 5:

Questa formula si ottiene anche direttamente dalla formula

$$\Omega = \frac{V^N \pi^{3N/2}}{N!} \Delta \cdot E^{\frac{3N}{2} - 1}$$

Importante: usare Stirling con due termini:

$$\log(n!) = n \log n - n$$

$$\log \Gamma(z) = z \log z - z$$

le formula di Sachur - Tetrode

Anche se  $n \sim 10^{23}$ ,  $n \log n$  e  $n$  sono di un ordine simile:  $\log(10^{23}) \sim 52$ , non è un numero molto grande!

Controlate:

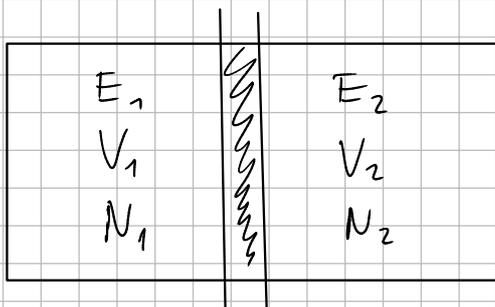
$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(N, E, V) = \frac{3}{2} N k_B \frac{1}{E} \quad (\text{ok})$$

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

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.

$$(q_1, q_2) \rightsquigarrow ((q_1, q_2), (q_1, q_2))$$

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

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

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

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):

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

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

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

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

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

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

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

allora

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

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

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  $V_1 = N_1 k_B T / p$ ,  $V_2 = N_2 k_B T / p$

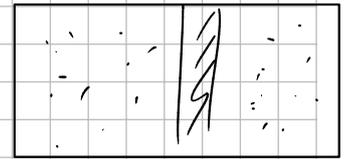
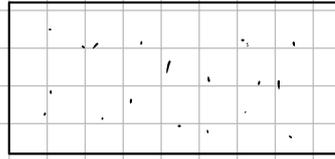
novo:  $V = V_1 + V_2 = (N_1 + N_2) k_B T / p = N k_B T / p$ .

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

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

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 delle temperature tramite trasporto di energia attraverso la parete.