

Compito: La miscela di due gas diversi

Iniziano con due gas (rosso / verde) con la stessa temperatura e stessa pressione.



Prima di togliere la parete:

$$S_{\text{iniziale}} = k_B \log (\Omega(E_1, V_1, N_1) \Omega(E_2, V_2, N_2)) \\ = S(N_1, E_1, V_1) + S(N_2, E_2, V_2).$$

Dopo: I due gas occupano tutto il volume.

L'energia è fissata dalla temperatura:

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{3k_B}{2} T = \frac{E_2}{N_2}$$

$$S_{\text{finale}} = S(N_1, E_1, V) + S(N_2, E_2, V). \quad (?)$$

(Ovviamente con  $N!$ )

$$\Delta S = S(N_1, E_1, V) + S(N_2, E_2, V) - S(N_1, E_1, V_1) - S(N_2, E_2, V_2)$$

$$= \cancel{\frac{5}{2} k_B N_1} + k_B N_1 \log \left( \frac{V}{N_1} \left( \frac{\pi E_1}{2 N_1} \right)^{3/2} \right) \\ + \cancel{\frac{5}{2} k_B N_2} + k_B N_2 \log \left( \frac{V}{N_2} \left( \frac{\pi E_2}{2 N_2} \right)^{3/2} \right) \\ - \cancel{\frac{5}{2} k_B N_1} - k_B N_1 \log \left( \frac{V_1}{N_1} \left( \frac{\pi E_1}{2 N_1} \right)^{3/2} \right) \\ - \cancel{\frac{5}{2} k_B N_2} - k_B N_2 \log \left( \frac{V_2}{N_2} \left( \frac{\pi E_2}{2 N_2} \right)^{3/2} \right) \\ = k_B N_1 \log \left( \frac{V}{N_1} \frac{N_1}{V_1} \right) + k_B N_2 \log \left( \frac{V}{N_2} \frac{N_2}{V_2} \right) \\ = k_B N_1 \log \left( \frac{V}{V_1} \right) + k_B N_2 \log \left( \frac{V}{V_2} \right).$$

Si come  $V = V_1 + V_2 > V_1$ , e  $V > V_2$ , allora  $\Delta S > 0$ .

## La soluzione più realistica:

Ho usato l'ipotesi che non c'è uno scambio di energia tra i due gas.

Questo è giusto per il gas "ideale ideale".

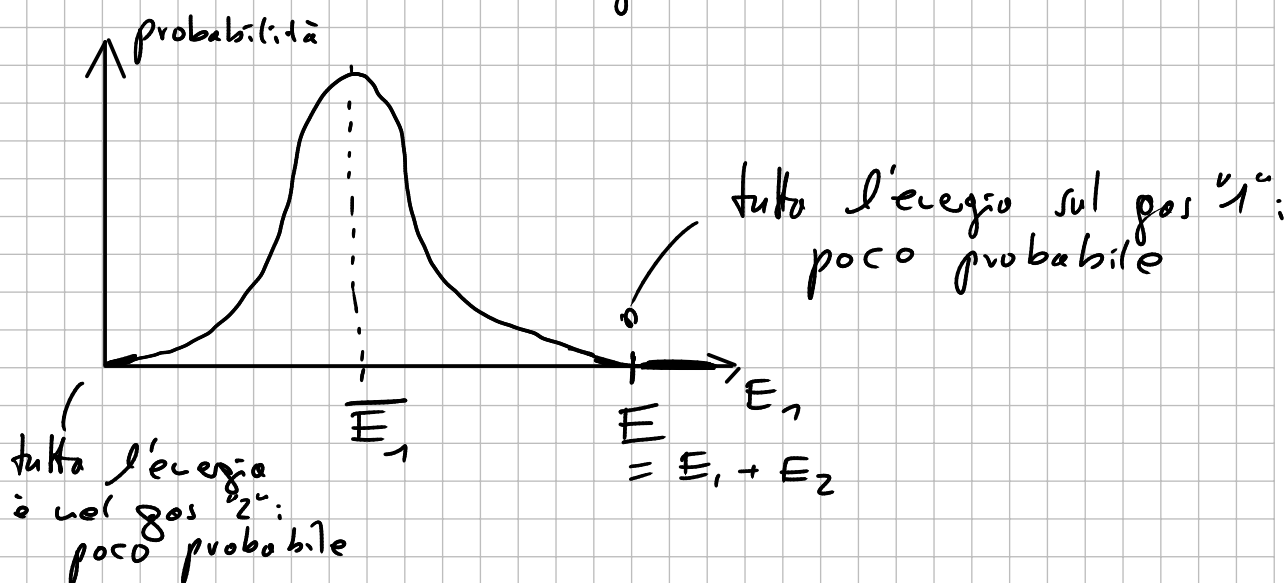
In realtà c'è sempre un po' di interazione.

$$\Rightarrow \Omega_{\text{mistura}} \neq \Omega(N_1, E_1, V) \Omega(N_2, E_2, V)$$

In realtà dobbiamo usare la combinazione di ogni configurazione del primo con ogni configurazione del secondo gas, facendo la somma di tutte le possibilità di distribuire l'energia:

$$\begin{aligned} \Omega_{\text{mistura}} &= \Omega(E, V, N_1, N_2) \quad \text{con } E = E_1 + E_2 \\ &\quad V = V_1 + V_2 \\ &= \int_0^E dE_1 \Omega(N_1, E_1, V) \Omega(N_2, E - E_1, V) \end{aligned}$$

La distribuzione dell'energia:



Più grande il numero di particelle, più marcato il picco.

Approssimazione:

$$\mathcal{Q}(E, V, N_1, N_2) = \int_0^E dE_1 \mathcal{Q}(N_1, E_1, V) \mathcal{Q}(N_2, E - E_1, V) \\ \approx \mathcal{Q}(N_1, \bar{E}_1, V) \mathcal{Q}(N_2, E - \bar{E}_1, V).$$

Come troviamo  $\bar{E}_1$ ?

Usiamo temperatura  $T_1 = T_2 = T$ .

$$\frac{\partial S}{\partial E}(N_1, \bar{E}_1, V) = \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(N_2, E - \bar{E}_1, V).$$

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

$$\Rightarrow \frac{3}{2} N_1 k_B \frac{1}{\bar{E}_1} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} N_2 k_B \frac{1}{E - \bar{E}_1}.$$

$$\Rightarrow N_1 (E - \bar{E}_1) = N_2 \bar{E}_1$$

$$\Rightarrow N_1 E = (N_1 + N_2) \bar{E}_1$$

$$\Rightarrow \bar{E}_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2} E$$

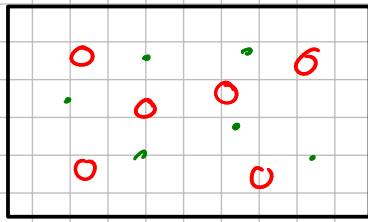
Allora  $S_{\text{mistura}} = S(N_1, \frac{N_1}{N_1 + N_2} (E_1 + E_2), V) \\ + S(N_2, \frac{N_2}{N_1 + N_2} (E_1 + E_2), V).$

Come prima:  $\Delta S = S_{\text{mistura}} - S(N_1, E_1, V_1) \\ - S(N_2, E_2, V_2).$

$$\Delta S = ?$$

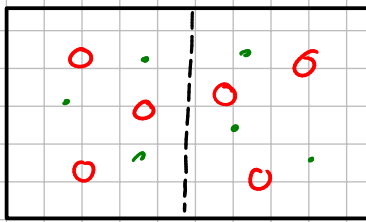
Completate l'argomento.

# Cosa significa reversibile?



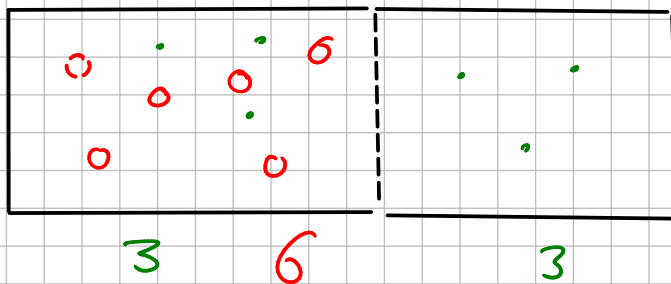
gas 1: atomi piccoli  
gas 2: atomi grossi.

Mettiamo una membrana semipermeabile:

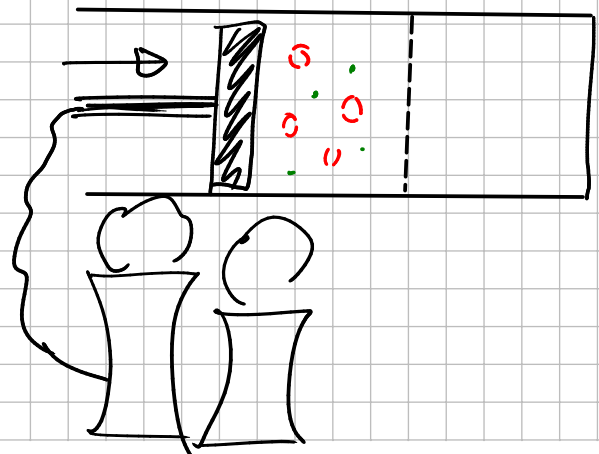
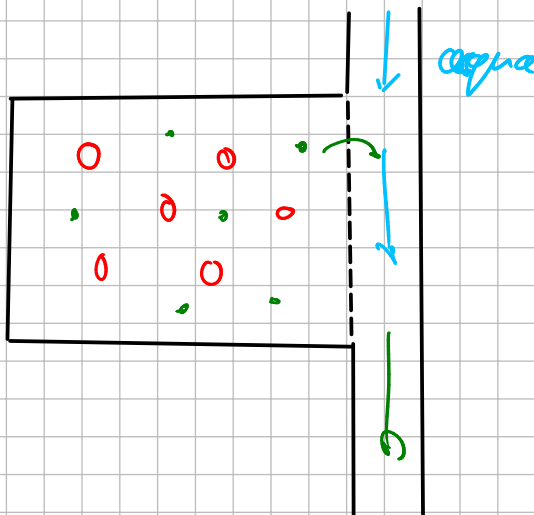


solo atomi piccoli  
possono passare

Aggiungo un volume vuoto:



Se lo faccio un paio di volte, posso  
invertire la miscela di due gas.



## Quanto è marcato il picco nella distribuzione delle quantità macroscopiche?

Tiriamo una moneta:

testa  $\rightsquigarrow$  mettere particella alla sinistra  
coda  $\rightsquigarrow$  " " " " alla destra.

In accordo con l'ipotesi ergodica:

$$P(\text{sinistra}) = \frac{1}{2} = P(\text{destra}).$$

Macroscopicamente, se lo faccio 100 volte, trovo circa 50-50.

La probabilità di avere  $k$  volte "testa" in  $n$  ripetizioni è data dalla distribuzione binomiale.

$$P(k, n) = \binom{n}{k} \left(\frac{1}{2}\right)^k \left(\frac{1}{2}\right)^{n-k}$$

Probabilità di avere meno di 40% delle volte "testa": la funzione cumulativa:

$$\begin{aligned} P(\text{meno di } 0,4 \cdot n \text{ "testa", } n \text{ ripetizioni}) \\ = \sum_{i=0}^{0,4 \cdot n} \binom{n}{i} \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{1}{2^n} \sum_{i=1}^{0,4 \cdot n} \binom{n}{i}. \end{aligned}$$

Lovasz' bound:

$$\begin{aligned} P(\text{meno di } 0,4 \cdot n \text{ "testa", } n \text{ ripet.}) \\ \leq \frac{1}{2^n} 2^{n-1} \exp\left(\frac{(n - 2 \cdot 0,4n - 2)^2}{4(1 + 0,4n - n)}\right) \end{aligned}$$

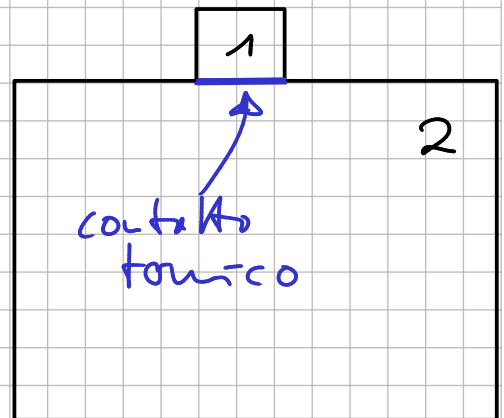
$$= \frac{1}{2} \exp\left(\frac{(0,2u)^2}{-2,4u}\right) = \frac{1}{2} e^{-u \cdot 0,017}$$

Tale ad 700 molto rapidamente per  $u \rightarrow \infty$ ,  
e noi pensiamo di  $u$  come numero di  
particelle  $u = N = 10^{23}$ .

(o per avere una intuizione:  
il teorema centrale del limite).

## 1.9 L'insieme canonico

Consideriamo un sistema  
"1" in contatto termico  
con un altro sistema  
molto più grande "2":  
con la possibilità di  
scambiare energia tra  
i sistemi, tale che i sistemi hanno la  
stessa temperatura.



L'Hamiltoniana è:

$$H(p, q) = H_1(p_1, q_1) + H_2(p_2, q_2) + W(p, q)$$

$$p = (p_1, p_2), \quad q = (q_1, q_2).$$

$W$  è necessario per l'equilibratura,  
ma pensiamo di  $W \ll H_1, W \ll H_2$ .

Dopo l'equilibratura dimentichiamo  $W$ .

Se il sistema intero  $H(p, q)$  è descritto con l'insieme microcanonico, quale misura di probabilità descrive il sistema "1" con  $H_1(p_1, q_1)$ ?

Cerchiamo una formula per questo "insieme canonico".

Usiamo l'insieme microcanonico per "1+2":

$$\Omega_{1+2}(E) = \int_0^E dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1).$$

Secondo l'insieme microcanonico per "1+2", tutte le configurazioni hanno la stessa prob.

Allora la probabilità di avere una configurazione con  $E_1$  del sistema 1 è il rapporto dei numeri di realizzazioni:

$$P_1(E_1) = \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega_{1+2}(E)}.$$