ESERCIZI

Canonico

1. Per trasformazioni adiabatiche reversibili ($dQ = 0$ ed entropia costante) un gas perfetto segue la legge
$$PV^\gamma = costante.$$
Mostrare che per un gas perfetto monoatomico $\gamma = 5/3$.

2. Un gas perfetto di N particelle di massa m è contenuto in un cilindro verticale di area di base A ed infinitamente alto. Il gas è all'equilibrio alla temperatura T ed è sottoposto al campo gravitazionale. Calcolare
   - la funzione di partizione canonica e l'energia libera,
   - il calore specifico a volume costante,
   - la pressione ad una quota h.

3. Dimostrare che per un sistema di N particelle nell'ensemble canonico a temperatura T la fluttuazione dell'energia quadratica media definita da
$$\Delta E = \sqrt{\langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle}$$
dove H è l'hamiltoniana del sistema e $\langle \ldots \rangle$ rappresenta la media sulla distribuzione canonica è data da
$$\Delta E = \sqrt{kT^2 C_v}$$
dove C_v è il calore specifico del sistema.
Calcolare la fluttuazione per un sistema costituito da N oscillatori armonici unidimensionali
$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} x^2.$$

4. Sia dato un gas di particelle in due dimensioni con hamiltoniana di singola particella data da
$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \left[a(x^2 + y^2) + 2bxy \right]$$
dove a e b sono due costanti fissate con $a > 0$, $a^2 > b^2$.
   - Calcolare la funzione di partizione canonica e l'energia media.
   - Discutere cosa succede nel caso non siano soddisfatte le condizioni $a > 0$, $a^2 > b^2$.

5. Si consideri un gas di particelle non interagenti di massa m confinati in una dimensione. L'hamiltoniana di singola particella è
$$H = \frac{p^2}{2m} + bx^{2n}$$
dove $b > 0$ e n intero. Determinare:
   - con quale potenza della temperatura varia lo scarto quadratico medio
   $$\Delta x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2},$$
   discutendo in particolare i due casi $x \in (-\infty, \infty)$ e $x \in [0, \infty)$,
   - il calore specifico molare a volume costante.

6. Si consideri un sistema di N particelle di massa m sottoposte ad una forza di richiamo verso un punto fisso O con forza elastica $F = -a\vec{r}$ in equilibrio alla temperatura T. Il volume del gas può essere considerato infinito.
   - Si calcoli il valor medio di $|F|$ su un singolo oscillatore.
   - Si calcoli il valor medio delle componenti del modulo della forza su un singolo oscillatore $|F_x|, |F_y|, |F_z|$. Discutere il risultato.
   - Calcolare il valore di $\vec{r}$ per cui è massima la probabilità di trovare un oscillatore a distanza $|r|$ dal centro O.

7. Si consideri un contenitore cilindrico di altezza l e raggio R pieno di gas monoatomico (massa delle particelle m). Le particelle sono soggette ad una forza di richiamo lineare verso l'asse del cilindro

   $$F_x = -\rho x, \;\; F_y = -\rho y, \;\; F_z = 0.$$

   Sapendo che la massa totale del gas è M e che il sistema è a temperatura T calcolare l'entropia del gas e la sua densità in funzione della distanza dell'asse. Perchè non vale il principio di equipartizione dell'energia?

8. Si consideri un gas di N particelle classiche non interagenti di massa m in campo esterno tale che l'energia di singola particella sia $V(x, y, z) = ax^4 + by^4 + cz^4$. Determinare la dipendenza dalla temperatura delle grandezze

   - energia media,
   - entropia,
   - scarto quadratico medio dell'energia.

   Vale il principio di equipartizione? E perché?
   Suggerimento: Lasciare indicati come costanti gli integrali che non si sanno calcolare.

9. Si consideri un gas classico di N particelle di massa m, non interagenti sottoposte al potenziale centrale $V(\vec{r}) = -a|r|^3$ racchiuso in una corona sferica di raggio interno R_1 e raggio esterno R_2 all'equilibrio alla temperatura T. Determinare:

   - l'energia libera,
   - l'energia interna,
   - la densità del gas in funzione della distanza dal centro,
   - la pressione sulle superfici interna ed esterna e discuterne il limiti per alte e basse temperature.

Gran Canonico

10. Un gas di fotoni (hamiltoniana data da $H = c|p|$) è racchiuso in una cavità di volume V_i alla temperatura T_i. Determinare:

    - il lavoro necessario a variare in maniera isoterma il volume della cavità fino a V_f,
    - il lavoro necessario per variare il volume adiabaticamente fino al volume V_f ed alla temperatura T_f,
    - calcolare il rapporto tra il numero totale di fotoni presente nel volume V_f nei due casi.

    Suggerimento: Si ricordi che il numero di fotoni non è costante e che all'equilibrio il potenziale chimico è nullo.

SOLUZIONI

Canonico

1. Poichè le particelle sono non interagenti si ha

$$Z_c = \frac{Z_1^N}{N!}$$

dove $Z_1 = \int d^3p d^3q \ \exp[-\beta H]$. Nel caso di particelle libere $H = \frac{p^2}{2m}$ e quindi

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}.$$

L'energia media si calcola immediatamente dalla definizione

$$U = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_c) = -N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln(Z_1) = \frac{3}{2}NkT,$$

e così l'energia libera

$$F = -kT\ln(Z_c) = -NkT - NkT\ln\left(\frac{Z_1}{N}\right)$$

avendo usato l'approssimazione di Stirling $\ln(N!) \approx N\ln(N) - N$. Si ottiene quindi l'entropia

$$S = \frac{E-F}{T} = \frac{5}{2}Nk + Nk\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{N}\right].$$

Imporre $dS = \frac{\partial S}{\partial T}dT + \frac{\partial S}{\partial V}dV = 0$ porta all'equazione differenziale

$$\frac{dV}{V} = -\frac{3}{2}\frac{dT}{T}$$

la cui soluzione è $T = T_0\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}}$ che sostituita nella legge dei gas perfetti fornisce

$$PV^{\frac{5}{3}} = NkT_0V_0^{\frac{2}{3}} = costante.$$

2. L'hamiltoniana di singola particella è

$$H = \frac{p^2}{2m} + mgz$$

e si ha

$$Z_1 = \int d^3p dx dy dz \exp[-\beta H] = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{A}{\beta mg}.$$

(Fate questo stesso calcolo usando sia le coordinate cilindriche che quelle cartesiane!)
La funzione di partizione canonica è quindi

$$Z_c = \frac{Z_1^N}{N!} = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{A}{\beta mg}\right)^N.$$

L'energia libera è

$$F = -NkT - NkT\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{A}{N\beta mg}\right],$$

mentre l'energia media è $U = 5NkT/2$ e il calore specifico vale

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2}Nk.$$

Per calcolare la pressione ad una quota h consideriamo il gas contenuto in un cilindro di altezza h: per questo sistema la funzione di partizione ad una particella diventa

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{A}{\beta m g}\left(1 - e^{-\beta m g h}\right).$$

La pressione alla quota h è quindi data da

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{1}{A}\frac{\partial F}{\partial h} = \frac{NkT}{A}\frac{\partial}{\partial h}\ln(Z_1) = \frac{NkT}{A}\,\beta m g\,\frac{e^{-\beta m g h}}{1 - e^{-\beta m g h}}$$

cioè la pressione decresce in maniera esponenziale con la quota.

3. Innanzi tutto si ha, come è facile mostrare, che

$$\langle (H - \langle H\rangle)^2\rangle = \langle H^2\rangle - \langle H\rangle^2.$$

Nell'ensemble canonico

$$\begin{aligned}
\langle H\rangle &= -\frac{1}{N!\,Z_c}\int dpdq\,\frac{\partial}{\partial \beta}\mathrm{e}^{-\beta H(p,q)} = -\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial \beta}Z_c, \\
\langle H^2\rangle &= \frac{1}{Z_c}\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}Z_c
\end{aligned}$$

per cui

$$\begin{aligned}
(\Delta E)^2 &= \langle (H - \langle H\rangle)^2\rangle = \frac{1}{Z_c}\frac{\partial^2}{\partial \beta^2}Z_c - \left(\frac{1}{Z_c}\frac{\partial}{\partial \beta}Z_c\right)^2 \\
&= -\frac{\partial}{\partial \beta}\frac{\partial}{\partial \beta}\ln(Z_c) = -\frac{\partial}{\partial \beta}E = kT^2 C_v,
\end{aligned}$$

avendo sfruttato la relazione $\partial_\beta = -kT^2\partial_T$. Per un gas di oscillatori armonici unidimensionali si ottiene

$$Z_c = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{\beta\omega^2}\right)^N$$

e il calore specifico vale

$$C_v = Nk$$

per cui si ha $\Delta E = \sqrt{N}kT$ e lo scarto relativo diventa

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

come atteso. In generale è vero che il rapporto tra lo scarto quadratico medio dell'energia e l'energia è proporzionale a $1/\sqrt{N}$ perché il calore specifico è una grandezza estensiva che cresce linearmente con il numero di particelle. Questa legge può poi essere estesa a molte grandezze termodinamiche estensive ed ha carattere di generalità in molti sistemi fisici.

4. In questo caso la funzione di partizione "ad una particella" diventa

$$\begin{aligned}
Z_1 &= \int d^2p d^2q\ \mathrm{e}^{-\beta H} = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)\left(\frac{2}{\beta m\omega^2}\right)\int_{-\infty}^{\infty} d\chi\ \mathrm{e}^{-a\chi^2}\int_{-\infty}^{\infty} d\eta\ \mathrm{e}^{-a\eta^2 - 2b\eta\chi} \\
&= \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)\left(\frac{2}{\beta m\omega^2}\right)\int_{-\infty}^{\infty} d\chi\ \mathrm{e}^{-\mathrm{a}\left(1-\frac{\mathrm{b}^2}{\mathrm{a}^2}\right)\chi^2}\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{d}\eta\ \mathrm{e}^{-\mathrm{a}\left(\eta+\frac{\mathrm{b}}{\mathrm{a}}\chi\right)^2} \\
&= \frac{4\pi^2}{\beta^2\omega^2}\frac{1}{\sqrt{a^2 - b^2}}.
\end{aligned}$$

Nell'ultimo passaggio si è usato

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\eta\ \mathrm{e}^{-\mathrm{a}\left(\eta+\frac{\mathrm{b}}{\mathrm{a}}\chi\right)^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\mathrm{a}}}$$

poichè per qualsiasi valore di χ si può fare il cambio di variabili $\eta + \frac{a}{b}\chi = \zeta$ senza cambiare gli estremi di integrazione ottenendo ancora un integrale gaussiano.
Si ottiene quindi la funzione di partizione

$$Z_c = \frac{1}{N!}(Z_1)^N = \frac{1}{N!}\left(\frac{4\pi^2}{\beta^2\omega^2}\right)^N \left(\frac{1}{\sqrt{a^2-b^2}}\right)^N .$$

L'energia media si calcola quindi facilmente ottenendo

$$E = 2NkT$$

e questo risultato mostra che vale il principio di equipartizione dell'energia. Questo risultato è atteso perchè l'hamiltoniana è una forma quadratica e le integrazioni sono su tutto il piano.

Se le condizioni $a > 0$ e $a^2 > b^2$ non sono verificate allora l'hamiltoniana non è stabile cioè esiste la possibilità che le particelle vadano all'infinito acquisendo energia cinetica e potenziale. Se ad esempio $a = b$ allora si ha $a(x^2 + y^2) + 2bxy = a(x + y)^2$ e la direzione $x = -y$ porta ad avere $H(-y, y) \equiv 0$ e qualsiasi posizione diventa indifferente dal punto di vista energetico! Se invece fosse $a < b$ allora l'energia potrebbe diventare negativa e decrescere al crescere della posizione.

5. Anche in questo caso vale

$$\langle (x - \langle x\rangle)^2\rangle = \langle x^2\rangle - \langle x\rangle^2,$$

con

$$\langle x\rangle = \frac{1}{N!Z_c}\int dpdx\ x\ \mathrm{e}^{\beta \mathrm{H}}.$$

A questo punto al fine di ottenere la dipendenza dalla temperatura (poichè si è interessati alla dipendenza della sola temperatura si può non calcolare l'integrale), si può fare il cambio di variabili

$$\beta b x^{2n} = z^{2n}$$

per ottenere

$$\langle x\rangle \propto \left(\frac{1}{\beta b}\right)^{\frac{1}{2n}},\ \langle x^2\rangle \propto \left(\frac{1}{\beta b}\right)^{\frac{1}{n}}$$

e quindi

$$\Delta x = \sqrt{\langle (x - \langle x\rangle)^2\rangle} \propto \left(\frac{1}{\beta b}\right)^{\frac{1}{2n}} .$$

Il risultato per $\langle x\rangle$ dipende dall'insieme su cui si integra. Il risultato riportato è corretto nel caso $x \in [0, \infty)$. Nell'altro caso si ha, con un semplice argomento di simmetria, $\langle x\rangle = 0$. Questo risultato tuttavia non modifica i risultati succesivi, andando ad influire solo sulle costanti. Poichè risulta infine

$$Z_1 \propto \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{n}+1\right)}$$

e

$$Z_c \propto \left(\frac{1}{\beta}\right)^{\frac{N}{2}\left(\frac{1}{n}+1\right)}$$

si ottiene l'energia media

$$E = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n}+1\right)NkT$$

ed il calore specifico

$$C_v = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n}+1\right)Nk.$$

Nel caso $n = 1$ si ottiene $C_v = Nk$ come atteso e questo è l'unico caso in cui vale il principio di equipartizione. Il calore specifico molare si ottiene ricordando che N particelle formano N/A moli se A è il numero di Avogrado e che $kA = R$ dove R è la costante dei gas perfetti, per cui

$$c_v = \frac{C_v}{\#\text{moli}} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n}+1\right)R.$$

6. Il potenziale associato a questa forza ha la forma

$$V(r) = \frac{a}{2} r^2$$

e quindi si può calcolare

$$\langle |\vec{F}| \rangle = \frac{1}{Z_1} \int d^3p d^3r \; a|r| \mathrm{e}^{-\beta H} = \frac{\int d^3r \; a|r| \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} r^2}}{\int d^3r \; \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} r^2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2a}{\beta}}.$$

Analogamente per il valor medio in una assegnata direzione si ha

$$\langle |F_x| \rangle = \frac{1}{Z_1} \int d^3p d^3r \; a|x| \mathrm{e}^{-\beta H} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dx \; a|x| \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} x^2}}{\int_{-\infty}^{\infty} dx \; \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} x^2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2a}{\beta}}.$$

Il fattore 2 di differenza che compare nelle due espressioni è dovuto alla media angolare necessaria per passare dal valore in una direzione a quello in tre dimensioni spaziali: questo risulta evidente qualora si esegua il calcolo dei valori medi usando coordinate sferiche. Infatti si ha

$$\begin{aligned} \frac{\langle |\vec{F}| \rangle}{\langle |F_z| \rangle} &= \frac{\int d\Omega \int dr \; a r^3 \mathrm{e}^{-\frac{\beta a r^2}{2}}}{\int d\Omega |cos\theta| \int dra \; r^3 \mathrm{e}^{-\frac{\beta a r^2}{2}}} = \frac{\int d\Omega}{\int d\Omega |cos\theta|} \\ &= \frac{4\pi}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\theta \; |cos\theta| sin\theta} = \frac{4\pi}{2\pi} = 2. \end{aligned}$$

La probabilità che una particella occupi un dato punto dello spazio delle fasi è

$$P(p,r) = \frac{\mathrm{e}^{-\beta H(r,p)}}{Z_1}.$$

Calcolare la probabilità che una particella occupi un punto fissato significa integrare su tutti le variabili cui non si è interessati. In questo caso ad esempio, poichè la particella può occupare una sfera di raggio fissato, occorre integrare sulle variabili di impulso e sulle variabili angolari, cioè

$$\begin{aligned} P(|r|) &= \frac{\int d^3p d\theta d\phi \; r^2 \mathrm{e}^{-\beta H}}{Z_1} \\ &= \frac{r^2 \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} r^2}}{\int_0^{\infty} dr \; r^2 \mathrm{e}^{\beta \frac{a}{2} r^2}}. \end{aligned}$$

Questo mostra che la probabilità dipende da r e la ricerca del massimo della funzione $r^2 \mathrm{e}^{-\beta \frac{a}{2} r^2}$ porta ad ottenere

$$\tilde{r} = \sqrt{\frac{2}{\beta a}}.$$

7. Il numero di particelle nel sistema, che è fissato, è dato dal rapporto tra la massa totale del sistema e la massa della singola particella

$$N = \frac{M}{m}.$$

Il potenziale è

$$V = \frac{1}{2} \rho (x^2 + y^2)$$

per cui si ottiene

$$\begin{aligned} Z_1 &= \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} 2\pi \int_0^R dr \; r \mathrm{e}^{-\frac{\beta \rho}{2} r^2} \int_0^l dz \\ &= \left(\frac{2\pi}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2\pi l}{\beta \rho} \left(1 - \mathrm{e}^{\frac{\beta \rho}{2} R^2} \right) \end{aligned}$$

e

$$Z_c = \frac{1}{N!}\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{3N}{2}}\left(\frac{2\pi l}{\beta\rho}\right)^N\left(1-\mathrm{e}^{\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right)^N.$$

L'energia libera si scrive al colpo

$$F = -NkT - NkT\ln\left[\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\pi l}{N\beta\rho}\left(1-\mathrm{e}^{\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right)\right]$$

così come l'energia media

$$\begin{aligned} E &= \frac{5}{2}NkT - N\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(1-\mathrm{e}^{\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right) \\ &= \frac{5}{2}NkT - \frac{NkT}{2}\,\frac{\beta\rho R^2\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}}. \end{aligned}$$

Notate che se $R\to\infty$ $E\to 5NkT/2$ mentre se $R\to 0$ allora $E\to 3NkT/2$ ed entrambi questi risultati sono attesi perchè nel primo caso l'hamiltoniana diventa una forma quadratica in due dimensioni e quindi avete 5 gradi di libertà termodinamici mentre nel secondo caso avete un gas con una dimensione spaziale e tre dimensioni di impulso e 3 gradi di libertà termodinamici. Il calcolo dell'entropia fornisce

$$S = \frac{7}{2}Nk - \frac{Nk}{2}\,\frac{\beta\rho R^2\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}}{1-\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}} + Nk\ln\left[\left(\frac{2\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{2\pi l}{N\beta\rho}\left(1-\mathrm{e}^{\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right)\right]$$

mentre la densità di particelle è

$$\rho(\vec{r}) = \frac{N\beta\rho}{2\pi l}\frac{\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}r^2}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right)}$$

e correttamente si ha $2\pi\int drdz\; r\rho(r) = N$. Se si vuole conoscere la dipendenza dalla distanza dall'asse occorre integrare questa densità sulla quota z e sugli angoli ottenendo

$$\rho(|r|) = N\beta\rho\frac{|r|\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}r^2}}{\left(1-\mathrm{e}^{-\frac{\beta\rho}{2}R^2}\right)}$$

8. In questo esercizio comparirà l'integrale

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi\mathrm{e}^{-\xi^4}$$

che benchè si sappia calcolare esattamente (come esercizio si mostri che $I = \Gamma(1/4)/2$ dove Γ è la funzione di Eulero) non è poi possibile esplicitarne il valore in termini di costanti numeriche note: per questo motivo esso verrà lasciato indicato e non calcolato esplicitamente. D'altronde l'esercizio richiede solo gli andamenti di alcune grandezze termodinamiche in funzione della temperatura.
Con questa premessa si può calcolare la funzione di partizione ad una particella ottenendo

$$Z_1 = \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{I^3}{\beta^{\frac{3}{4}}(abc)^{\frac{1}{4}}}.$$

L'energia media si calcola esattamente (essa dipende infatti solo dall'andamento di Z_1 da β) ottenendo

$$E = \frac{9}{4}NkT$$

e così il calore specifico medio

$$C_v = \frac{9}{4}Nk.$$

Dalla relazione

$$\Delta E = \sqrt{kT^2C_v}$$

si ottiene $\Delta E = 3\sqrt{N}kT/2$. Per l'energia libera si ha

$$F = -NkT - NkT\ln\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{I^3}{N\beta^{\frac{3}{4}}(abc)^{\frac{1}{4}}}\right] \propto NkT - \frac{9}{4}NkT\ln(kT)$$

e per l'entropia si può calcolare l'andamento

$$S \propto \frac{9}{4}Nk + \frac{9}{4}NkT\ln(kT) + Nk = \frac{13}{4}Nk + \frac{9}{4}Nk\ln(kT).$$

Si noti che questo andamento era atteso poichè deve risultare

$$C_v = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

che fornisce lo stesso risultato ottenuto precedentemente.

9. Il calcolo della funzione di partizione ad una particella porta a

$$\begin{aligned} Z_1 &= \int d^3p d^r \ \mathrm{e}^{-\frac{\beta p^2}{2m}} \mathrm{e}^{\beta a|r|^3} \\ &= \left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{4\pi}{3\beta a}\left(\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}\right) \end{aligned}$$

e quindi si ottengono l'energia libera

$$F = -NkT - NkT\ln\left[\left(\frac{2m\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{4\pi}{3N\beta a}\left(\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}\right)\right]$$

e l'energia media

$$E = \frac{5}{2}NkT - Na\frac{R_2^3\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - R_1^3\mathrm{e}^{\beta a R_1^3}}{\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}}.$$

La densità di particelle in funzione della distanza è

$$\rho(r) = 3N\beta a\frac{r^2\mathrm{e}^{\beta a r^3}}{\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}}.$$

Si noti che questa è la densità lineare nel senso che si è integrato sull'angolo solido: questo comporta la presenza di un fattore $4\pi r^2$ a numeratore; in questo caso quindi si ha $\int dr\rho(r) = N$.

Calcoliamo le pressioni. Il volume complessivo del sistema è $V = \frac{4\pi}{3}(R_2^3 - R_1^3)$:

- per una variazione del raggio della superficie esterna $dV = 4\pi R_2^2 dR_2$ e la pressione su questa superficie è

$$P(R_2) = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{1}{4\pi R_2^2}\frac{\partial F}{\partial R_2} = \frac{3Na}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\beta a R_2^3}}{\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}};$$

- per una variazione della superficie interna si ha $dV = -4\pi R_1^2 dR_1$ e la pressione su questa superficie è

$$P(R_1) = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{1}{4\pi R_1^2}\frac{\partial F}{\partial R_1} = \frac{3Na}{4\pi}\frac{\mathrm{e}^{\beta a R_1^3}}{\mathrm{e}^{\beta a R_2^3} - \mathrm{e}^{\beta a R_1^3}}.$$

Ora possiamo studiare i limiti di queste quantità nel caso di alte e basse temperature:

- $\beta \to 0$ ($T \to \infty$)
  In questo caso il risultato atteso è che la pressione sia uniforme su tutto il sistema. Questo perchè qualsiasi sia il contributo del potenziale esterno, le particelle hanno, in media, sufficiente energia cinetica (proporzionale alla temperatura) per occupare tutto il volume. Il calcolo effettivo mostra che

$$P(R_2), P(R_1) \to \frac{3Na}{4\pi\beta a(R_2^3 - R_1^3)} = \frac{NkT}{V}.$$

- $\beta \to \infty$ $(T \to 0)$
  In questo limite deve diventare dominante il contributo del potenziale esterno perchè le particelle non hanno molta energia cinetica e tenderanno ad occupare le zone a potenziale minimo: ci si attende quindi una pressione non nulla sulla superficie esterna (il potenziale favorisce l'allontanamento dal centro) e l'azzerarsi della pressione sulla superficie interna. Il calcolo dei limiti mostra che

$$\begin{aligned} P(R_2) &= \frac{3Na}{4\pi} \frac{1}{1 - \mathrm{e}^{-\beta a(R_2^3 - R_1^3)}} \to \frac{3Na}{4\pi}, \\ P(R_1) &= \frac{3Na}{4\pi} \frac{1}{\mathrm{e}^{\beta a(R_2^3 - R_1^3)} - 1} \to 0. \end{aligned}$$

Gran Canonico

10. L'hamiltoniana di singola particella per un gas di fotoni liberi è $H = c|p|$ mentre la funzione di gran partizione per un gas di particelle indipendenti è

$$Z_{gc} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \mathrm{e}^{\beta\mu N} (Z_1)^N = \exp\left[\mathrm{e}^{\beta\mu} Z_1\right]$$

dove

$$Z_1 = \int dpdq \; \mathrm{e}^{-\beta H}.$$

In questo caso si ottiene

$$Z_1 = \frac{8\pi V}{(\beta c)^3}$$

per cui

$$Z_{gc} = \exp\left[\frac{8\pi V}{(\beta c)^3} \mathrm{e}^{\beta\mu}\right].$$

Il potenziale Ω è quindi

$$\Omega = -kT \ln(Z_{gc}) = -kT \frac{8\pi V}{(\beta c)^3} \mathrm{e}^{\beta\mu}$$

e quindi il numero medio di particelle è

$$N = -\frac{\partial}{\partial\mu}\Omega = \frac{8\pi V}{(\beta c)^3} \mathrm{e}^{\beta\mu}.$$

Per un gas di fotoni il potenziale chimico è nullo. Questo perchè, in generale, il loro numero non è fissato e soprattutto l'energia complessiva del sistema non dipende da esso: questo implica che, ad esempio, nel canonico

$$\frac{\partial F}{\partial N} = -\mu = 0.$$

Questo risultato deve essere indipendente dall'ensemble usato per descrivere il sistema: nel seguito porremo sempre $\mu \equiv 0$.
Il lavoro fatto in maniera isoterma può quindi essere calcolato come la variazione del potenziale Ω ottenendo

$$\mathcal{L} = \frac{8\pi}{c^3} (kT)^4 (V_f - V_i).$$

Nella adiabatica si conserva l'entropia, che è

$$S = -\frac{\partial\Omega}{\partial T} = \frac{32\pi V}{(\beta c)^3}$$

e quindi si deve avere

$$T_f = T_i \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}}$$

e si può calcolare il lavoro su questa trasformazione

$$\mathcal{L} = -\frac{8\pi V_i (kT_i)^4}{c^3}\left[1 - \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}}\right].$$

Il numero di particelle nel primo caso è

$$N_1 = \frac{8\pi V_f}{(\beta_i c)^3}$$

mentre nel secondo caso è

$$N_2 = \frac{8\pi V_f}{(\beta_f c)^3}$$

e quindi

$$\frac{N_1}{N_2} = \left(\frac{T_i}{T_f}\right)^3.$$