



UNIVERSITÀ DI PISA

TERMODINAMICA STATISTICA

LORENZO CUPELLINI

Anno accademico 2023/24
CdS CHIMICA
Codice 215CC
CFU 6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
TERMODINAMICA STATISTICA	CHIM/02	LEZIONI	48	LORENZO CUPELLINI

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Gli studenti acquisiscono concetti base per :

- descrivere lo stato di un sistema termodinamico in equilibrio attraverso modelli statistici semplici;
- scegliere l'insieme statistico più adatto per il problema d'interesse;
- capire in quali casi la statistica classica (di Boltzman) non è più sufficiente e occorre passare alle statistiche quantistiche (di Bose o di Fermi);
- capire il significato fisico e acquisire il formalismo delle funzioni di correlazione dipendenti dal tempo, nell'ambito della teoria della risposta lineare.

Capacità

Al termine del corso, gli studenti saranno in grado di:

- Applicare la termodinamica statistica a semplici problemi termodinamici, per ottenere proprietà macroscopiche da parametri microscopici
- Applicare la trattazione statistica alle reazioni in fase gassosa per ricavare costanti di equilibrio da parametri molecolari.

Modalità di verifica delle capacità

Le capacità saranno verificate durante la prova scritta. Test preparatori possono essere proposti durante il corso.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Per quanto riguarda concetti di matematica, è necessaria una buona conoscenza pratica dei concetti imparati normalmente nei corsi della Triennale:

- Calcolo in una variabile: derivate, limiti, integrali, serie (di Taylor). In particolare: calcolo di limiti con espansione in serie, cambio di variabili per calcolo degli integrali
- Calcolo in più variabili: derivate parziali, regola della catena, teorema della funzione implicita, massimi/minimi con moltiplicatori di Lagrange

Altri prerequisiti di Chimica e Fisica:

- Termodinamica di base: potenziali termodinamici (energia interna, entalpia, energia libera), concetti di lavoro e calore, temperatura
- Fisica di base: meccanica classica (energia cinetica, potenziale, forze, momento, etc.)

Indicazioni metodologiche

Lezioni frontali

Le attività comprendono

- seguire le lezioni
- studio individuale
- lavoro in gruppo

E' fortemente consigliato seguire le lezioni con regolarità

Programma (contenuti dell'insegnamento)

Cenni di concetti statistici di base (Calcolo combinatorio, molteplicità, funzioni di distribuzione e medie statistiche). Termodinamica formale e introduzione alla termodinamica statistica. Quantità estensive e intensive. Entropia statistica. Principio di equa ripartizione.

Introduzione alla meccanica razionale: Meccanica Lagrangiana e Hamiltoniana. Struttura simplettica delle equazioni di Hamilton. Spazio delle



UNIVERSITÀ DI PISA

fasi. Teorema di Liouville.

Ipotesi ergodica. Insiemi termodinamici, fluttuazioni, equivalenza degli insiemi nel limite termodinamico. Insieme microcanonico, canonico, gran canonico. Funzioni di partizione e potenziali termodinamici. Principio di equipartizione.

Termodinamica statistica di gas ideali. Funzione di partizione molecolare. Gas ideale di molecole monoatomiche, diatomiche e poliatomiche.

Reazioni chimiche in miscele gassose, costanti di equilibrio. Orto e para idrogeno.

Reticolo cristallino ideale, calore specifico, modelli di Einstein e Debye.

Statistiche quantiche, bosoni e fermioni, numeri di occupazione degli stati di singola particella, elettroni nei metalli.

Gas reali, interazioni intermolecolari. Integrale configurazionale. Secondo coefficiente del viriale. Teoria delle perturbazioni.

Sistemi debolmente spostati dall'equilibrio, teoria della risposta lineare, ipotesi di regressione di Onsager. Funzioni di correlazione dipendenti dal tempo, tempi di rilassamento, teorema di fluttuazione-dissipazione, relazioni di Kramers e Kroenig.

Introduzione ai metodi di simulazione (Dinamica molecolare).

Bibliografia e materiale didattico

Il materiale delle lezioni può essere trovato nei seguenti testi (ovviamente si tratta di un elenco molto parziale e gli studenti sono incoraggiati a considerare altri testi)

- 1) D. Chandler, 'Introduction to Modern Statistical Mechanics', Oxford Univ. Press, Oxford, 1987.
- 2) B. Widom, 'Statistical Mechanics: A Concise Introduction for Chemists', Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2002.
- 3) T.L. Hill, 'Introduzione alla Termodinamica Statistica', Piccin, Padova, 1970.
- 4) J.P. Sethna, 'Entropy, Order Parameters and Complexity', Clarendon, Oxford, 2011.
- 5) M. E. Tuckerman, 'Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulations', Oxford, 2010
- 6) K. A. Dill, S. Bromberg, 'Molecular Driving Forces: Statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics, and Nanoscience', CRC Press, 2010

Modalità d'esame

La verifica comprende una prova scritta e una prova orale. La prova scritta comprende esercizi sui concetti spiegati durante il corso.

La prova orale può cominciare da parti che non sono state risolte in modo corretto nella prova scritta e segue con la verifica delle conoscenze sugli argomenti sviluppati a lezione.

Lo studente deve dimostrare la sua conoscenza, e comprensione, del materiale esposto nel corso.

Ultimo aggiornamento 22/11/2023 14:54