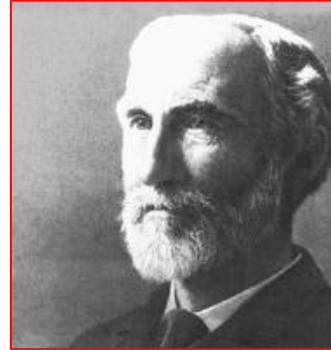


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio
di Boltzmann-Gibbs (BG)
in Ensemble Microcanonico

Sistema
Termodinamico
Isolato

N, V, E

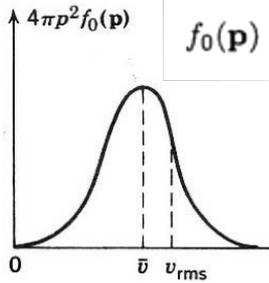
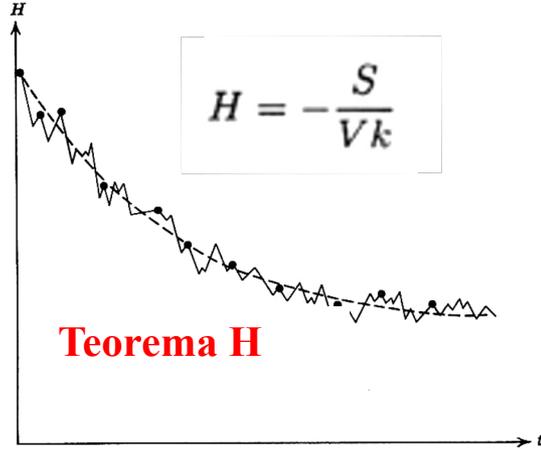
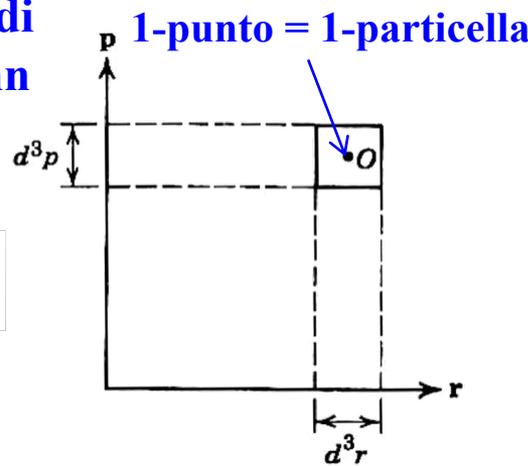
Da Boltzmann ...



$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_r + \mathbf{F} \cdot \nabla_{p_1} \right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1)$$

Equazione di Boltzmann

Spazio μ di Boltzmann (6-dim)



$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mkT}$$

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'equilibrio



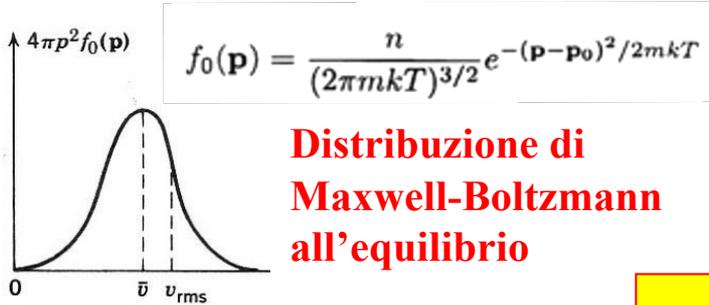
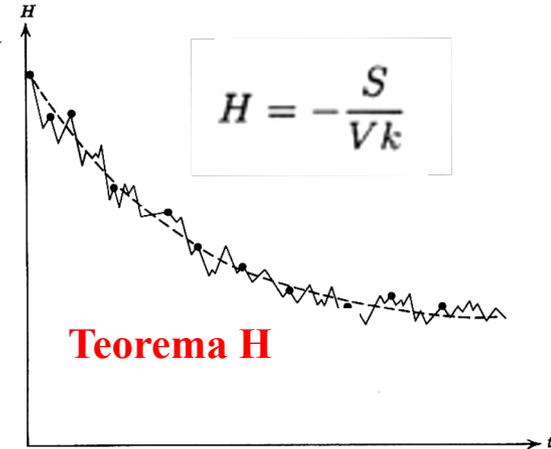
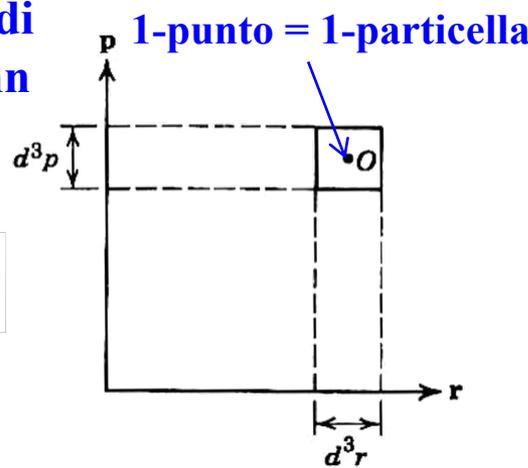
Da Boltzmann ...



$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_r + \mathbf{F} \cdot \nabla_{p_1} \right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1)$$

Equazione di Boltzmann

Spazio μ di Boltzmann (6-dim)



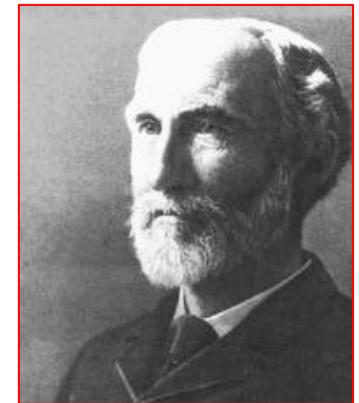
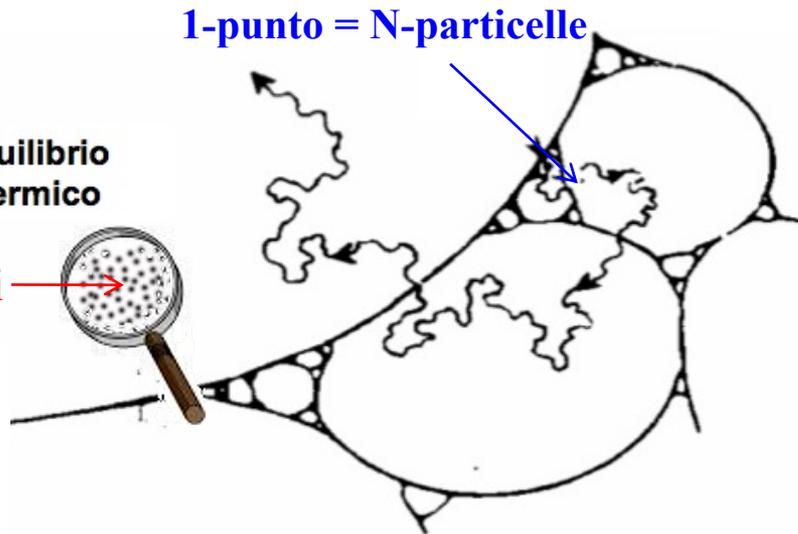
Distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'equilibrio

...a Gibbs: la Teoria degli Ensemble

macrostato → Equilibrio Termico

microstati →

Spazio Γ di Gibbs (Spazio delle Fasi 6N-dim)



Il Postulato dell'Equiprobabilità a Priori per un sistema isolato: l'Ensemble Microcanonico

La meccanica statistica classica è fondata sul seguente postulato.

Postulato della uguale probabilità a priori. Quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema.

Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene ad un ensemble, detto *ensemble microcanonico*, con funzione di densità

Funzione Densità
Microcanonica

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (6.7)$$

È sottinteso che tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle N ed uguale volume V .

Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni di due dadi



Tutte le combinazioni possibili con due dadi: osserviamo in quanti modi possono combinarsi due dadi, poichè ogni dado ha sei facce, tutte quante aventi lo stesso diritto ad uscire, le combinazioni possibili sono $6 \times 6 = 36$.

**36 Microstati
Equiprobabili**

macrostati	microstati	N° di microstati
fare 2	(1 e 1)	n.1
fare 3	(1 e 2, 2 e 1)	n.2
fare 4	(1 e 3, 2 e 2, 3 e 1)	n.3
fare 5	(4 e 1, 2 e 3, 3 e 2, 1 e 4)	n.4
fare 6	(1 e 5, 2 e 4, 3 e 3, 4 e 2, 5 e 1)	n.5
fare 7	(1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)	n.6
fare 8	(2 e 6, 3 e 5, 4 e 4, 5 e 3, 6 e 2)	n.5
fare 9	(3 e 6, 4 e 5, 5 e 4, 6 e 3)	n.4
fare 10	(4 e 6, 5 e 5, 6 e 4)	n.3
fare 11	(5 e 6, 6 e 5)	n.2
fare 12	(6 e 6)	n.1

Il Postulato dell'Equiprobabilità a Priori per un sistema isolato: l'Ensemble Microcanonico

La meccanica statistica classica è fondata sul seguente postulato.

Postulato della uguale probabilità a priori. Quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema.

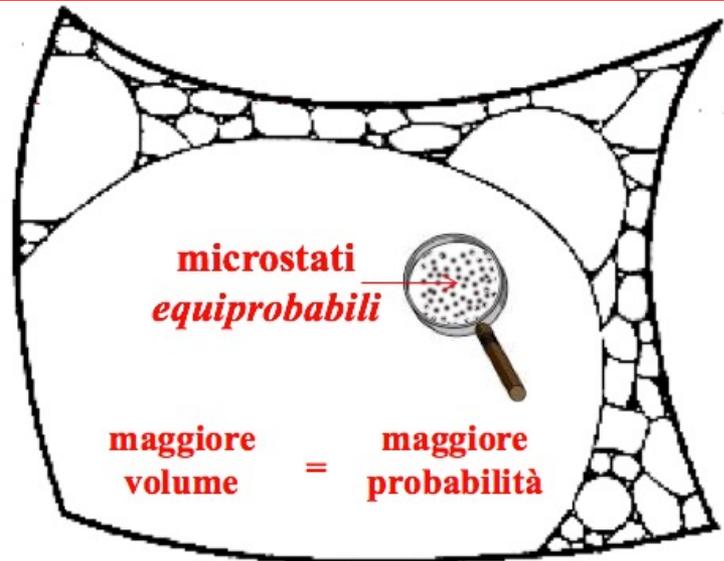
Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene ad un ensemble, detto *ensemble microcanonico*, con funzione di densità

Funzione Densità
Microcanonica

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (6.7)$$

È sottinteso che tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle N ed uguale volume V .

La **dimensione** (cioè il **volume**) di ogni ensemble sarà proporzionale al numero di possibili **microstati** equivalenti al **macrostato** considerato e, nell'ipotesi che tutti i microstati siano **equiprobabili**, sarà quindi proporzionale alla **probabilità del macrostato!**



La Funzione di Partizione Microcanonica

Nell'ensemble microcanonico ogni sistema ha N molecole, un volume V ed un'energia compresa tra E e $E + \Delta$. Chiaramente l'impulso totale medio del sistema è nullo. Mostriamo che è possibile definire quantità corrispondenti a quantità termodinamiche.

L'entropia è la quantità fondamentale che fornisce la connessione tra l'ensemble microcanonico e la termodinamica. Lo scopo principale di questo paragrafo è di definire l'entropia e di mostrare che essa possiede tutte le proprietà attribuitele dalla termodinamica.

Sia $\Gamma(E)$ il volume occupato nello spazio Γ dall'ensemble microcanonico:

Funzione di Partizione
Microcanonica

$$\Gamma(E) \equiv \int_{E < \mathcal{H}(p,q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q$$

**VOLUME =
PROBABILITA'** (6.10)
(del macrostato)

L'entropia è definita come

Entropia

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E)$$



(6.15)

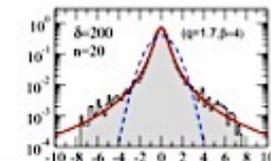
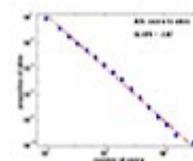
dove k è una costante universale, che alla fine risulterà essere la costante di Boltzmann. Per giustificare questa definizione mostreremo che la (6.15) ha tutte le proprietà della funzione entropia in termodinamica, cioè

- (a) S è una quantità estensiva: se un sistema è composto da due sottosistemi le cui entropie sono rispettivamente S_1 e S_2 , allora, per sottosistemi sufficientemente grandi, l'entropia del sistema totale è $S_1 + S_2$.
- (b) S soddisfa le proprietà richieste all'entropia dalla seconda legge della termodinamica.

(a) Estensività/Additività



Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis

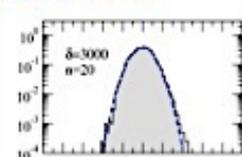
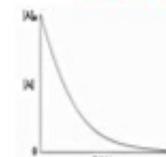


LEGGE DI POTENZA

q-GAUSSIANA



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPONENZIALE

GAUSSIANA

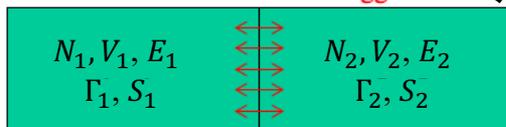
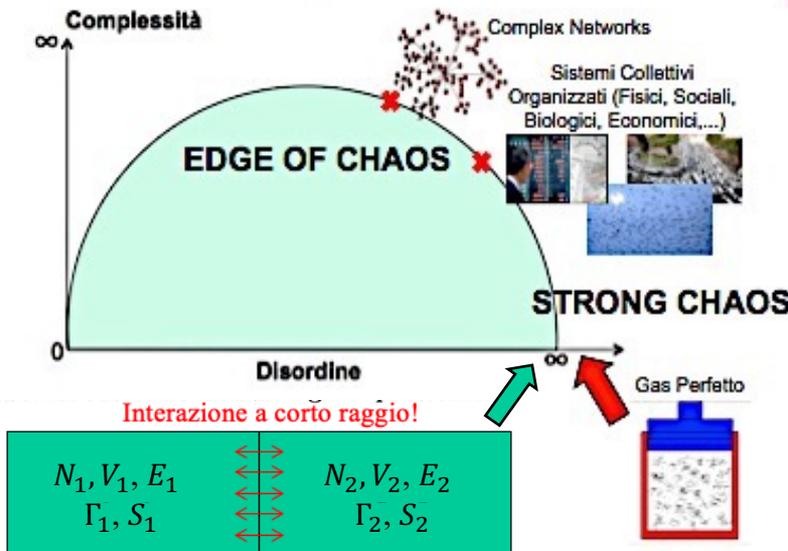
Estensività: $S(N, \lambda) \approx NS(\lambda)$ per $N \rightarrow \infty$

Additività: $S(N, \lambda) = NS(\lambda) \quad \forall N$

NOTA IMPORTANTE:

L'Estensività è una **proprietà fisica** che l'Entropia **deve** necessariamente avere

L'Additività è una **proprietà formale**, in linea di principio non indispensabile



$$S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) \leq S(E, V) \leq S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + k \log \frac{E}{\Delta} \quad (6.21)$$

Se i sottosistemi sono sistemi molecolari di N_1 e N_2 particelle rispettivamente, ci aspettiamo che per $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$

Si assume l'estensività di S_1, S_2 ed E

$$\log \Gamma_1 \propto N_1 \quad \log \Gamma_2 \propto N_2 \quad E \propto N_1 + N_2 \quad (6.22)$$

Di conseguenza il termine $\log(E/\Delta)$ in (6.21) può essere trascurato essendo Δ una costante indipendente da N . Perciò

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N) \quad (6.23)$$

additiva!
che dimostra la proprietà estensiva dell'entropia. ■

In realtà abbiamo ottenuto più della proprietà estensiva dell'entropia giacché la (6.23) implica anche che le energie dei sottosistemi valgano esattamente \bar{E}_1 e \bar{E}_2 . Questi sono i valori di E_1 e E_2 che massimizzano la funzione $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ col vincolo $E_1 + E_2 = E$, cioè

$$\delta [\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)] = 0, \quad \delta E_1 + \delta E_2 = 0$$

$$\Gamma_2 \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 + \Gamma_1 \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 = 0$$

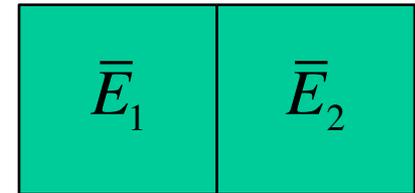
$$\rightarrow \frac{1}{\Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 = \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2$$

Si ottiene così la condizione

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

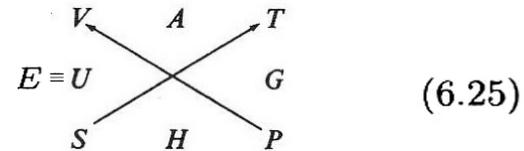
ovvero

$$\left[\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$



Definiamo la temperatura di un sistema qualunque come

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}$$



Quindi \bar{E}_1 e \bar{E}_2 sono tali che i due sottosistemi abbiano la stessa temperatura:

$$T_1 = T_2$$

(6.26)

La temperatura definita dalla (6.25) è esattamente la temperatura assoluta della termodinamica. Non solo essa è un parametro associato alla condizione di equilibrio, ma è anche in relazione con l'entropia per mezzo della (6.25), che è una delle relazioni di Maxwell della termodinamica. Scegliendo come intervallo standard di temperatura l'usuale grado centigrado si ottiene che la costante k nella (6.15) è la costante di Boltzmann. Così la dimostrazione della proprietà estensiva dell'entropia rivela il significato della temperatura per un sistema isolato: la temperatura di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio fra una parte e l'altra del sistema.

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$$

Sebbene la condizione (6.17) renda accessibile ai membri dell'ensemble microcanonico un insieme di valori di (E_1, E_2) , il risultato (6.21) dimostra che, quando il numero di particelle diventa molto grande, quasi tutti i membri dell'ensemble assumono i valori (\bar{E}_1, \bar{E}_2) . Questo fatto è fondamentale per il successo della meccanica statistica come teoria della materia. \longrightarrow **Equilibrio Termico!**

$$S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N)$$

Un calcolo simile a quello che ha portato alla (6.23) mostra che le seguenti definizioni di S sono equivalenti a meno di una costante additiva di ordine $\log N$ o più piccola:



$$S = k \log \Gamma(E) \quad (6.27)$$

$$S = k \log \omega(E) \quad (6.28)$$

$$S = k \log \Sigma(E) \quad (6.29)$$

Reminder:

Allora si ha

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} d^{3N} p d^{3N} q \quad (6.11)$$

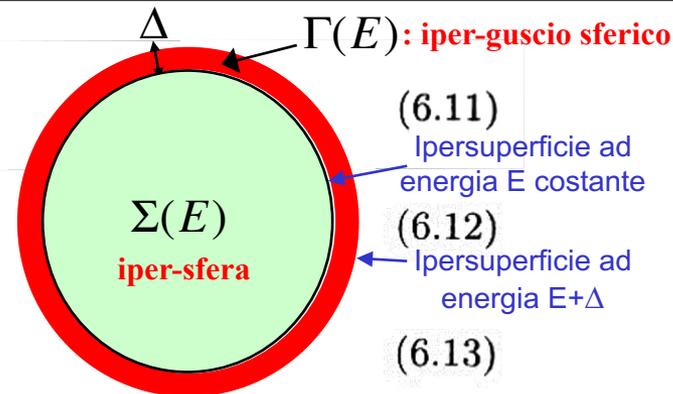
$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \quad (6.12)$$

Se Δ è tale che $\Delta \ll E$, allora

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta \quad (6.13)$$

dove $\omega(E)$ è detta la densità degli stati del sistema all'energia E ed è definita dalla

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (6.14)$$



(b) Seconda Legge della Termodinamica

Allo scopo di dimostrare che S ha le proprietà dell'entropia richieste dalla seconda legge della termodinamica, enunciamo, innanzitutto, la seconda legge nella forma più conveniente a questo fine. L'entropia in termodinamica è definita, proprio come S qui, solo per situazioni di equilibrio. La seconda legge afferma che, se un sistema isolato subisce un mutamento dello stato termodinamico tale che gli stati iniziale e finale siano in equilibrio, l'entropia dello stato finale non è più piccola di quella dello stato iniziale. Per il sistema che stiamo considerando gli unici parametri macroscopici indipendenti sono N , V , E . Per definizione N ed E non possono cambiare per un sistema isolato, quindi, può cambiare solo V . Ora, poiché V non può diminuire senza comprimere il sistema con ciò turbando il suo isolamento, V può solo aumentare. (Un esempio è l'espansione libera di un gas che segue alla improvvisa rimozione di una delle pareti di contenimento.) Per i nostri scopi la seconda legge afferma, quindi, che l'entropia è una funzione non decrescente di V .

Usiamo la definizione (6.29):

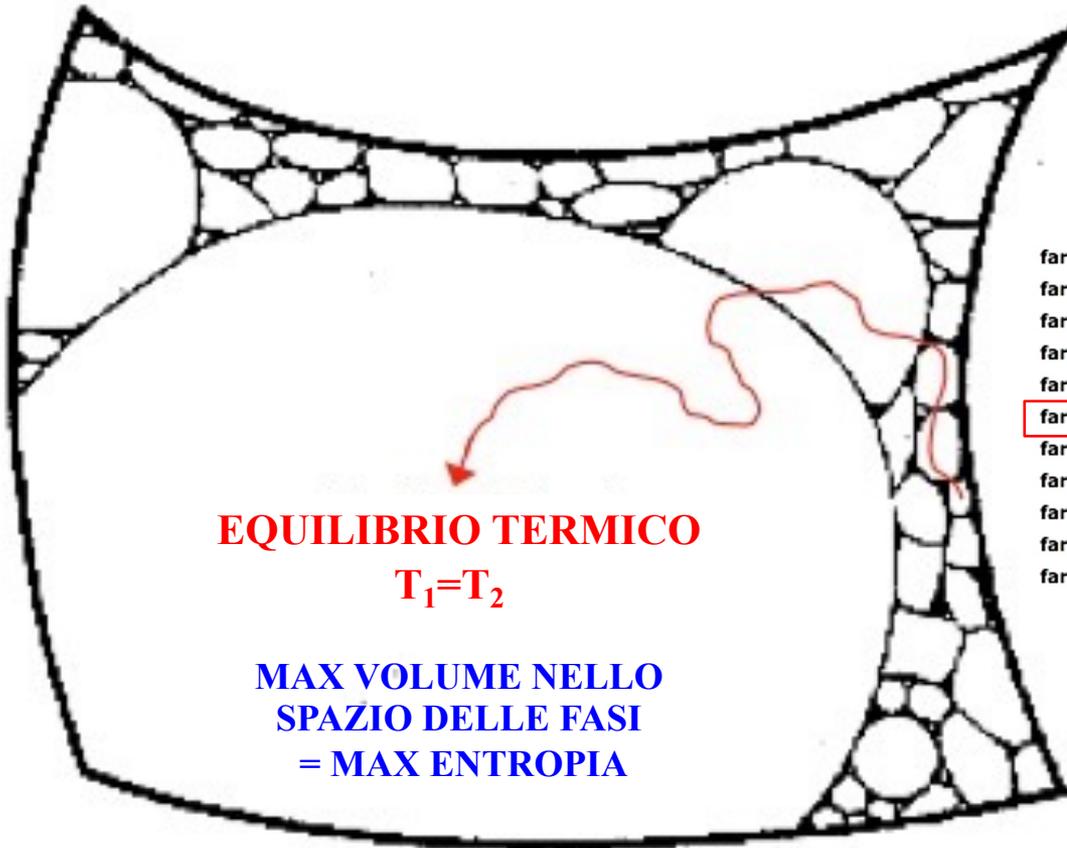
$$S(E, V) = k \log \Sigma(E)$$

$$\Sigma(E) = \int_{\mathcal{H}(p,q) < E} d^{3N}p d^{3N}q$$

È ovvio che $\Sigma(E)$ è una funzione non decrescente di V , perché se $V_1 > V_2$, allora l'integrale (6.11) per $V = V_1$ si estende sopra un dominio di integrazione che include quello per $V = V_2$. Ciò dimostra che $S(E, V)$ è una funzione non decrescente di V .

Concludiamo che la funzione $S(E, V)$, come definita da ognuna delle formule (6.27)-(6.29), è l'entropia di un sistema di volume V ed energia interna E . Questa conclusione dà la connessione fra l'ensemble microcanonico e la termodinamica.

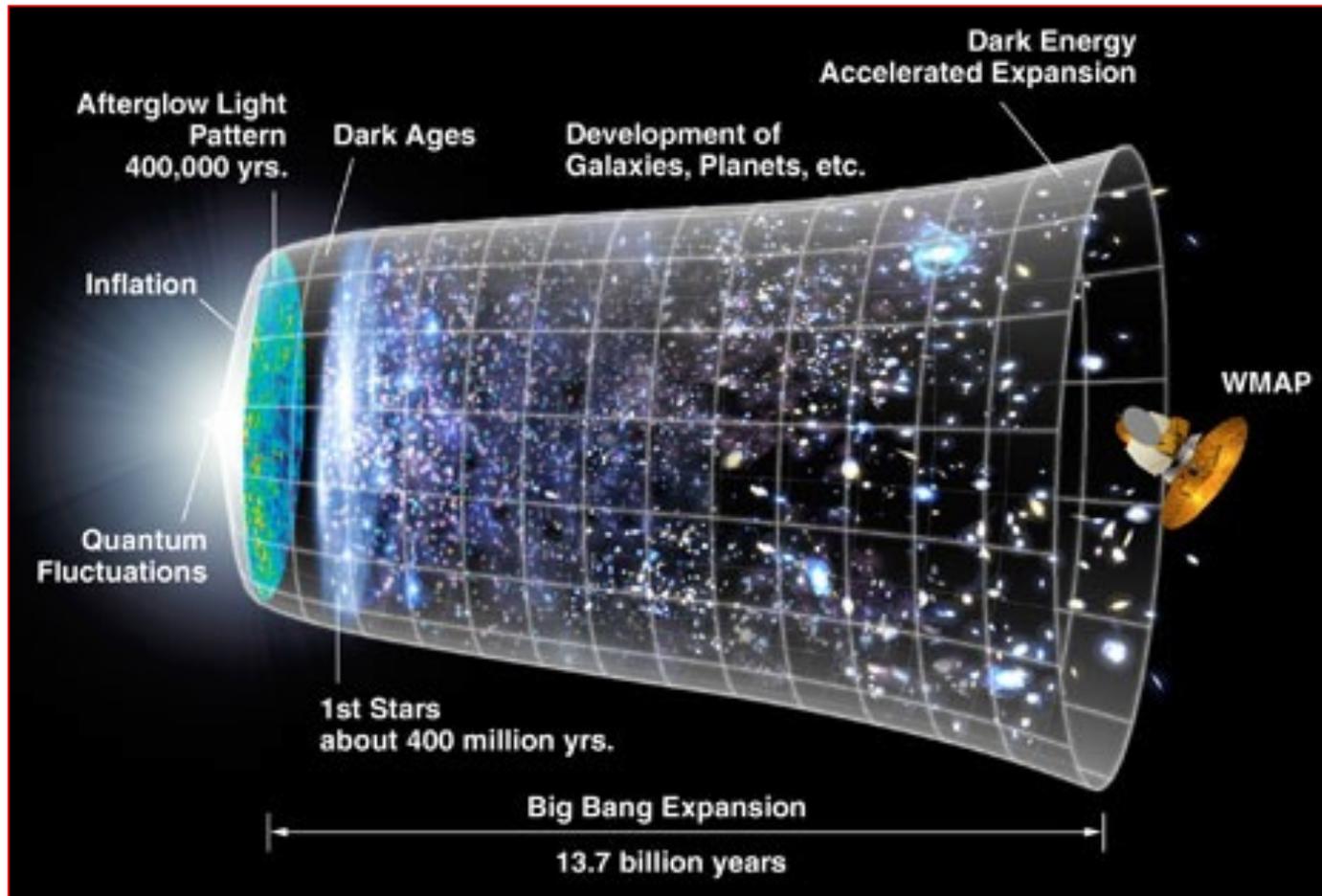
Crescita dell'Entropia nello Spazio delle Fasi di Gibbs di un Sistema Isolato, ad esempio il nostro Universo



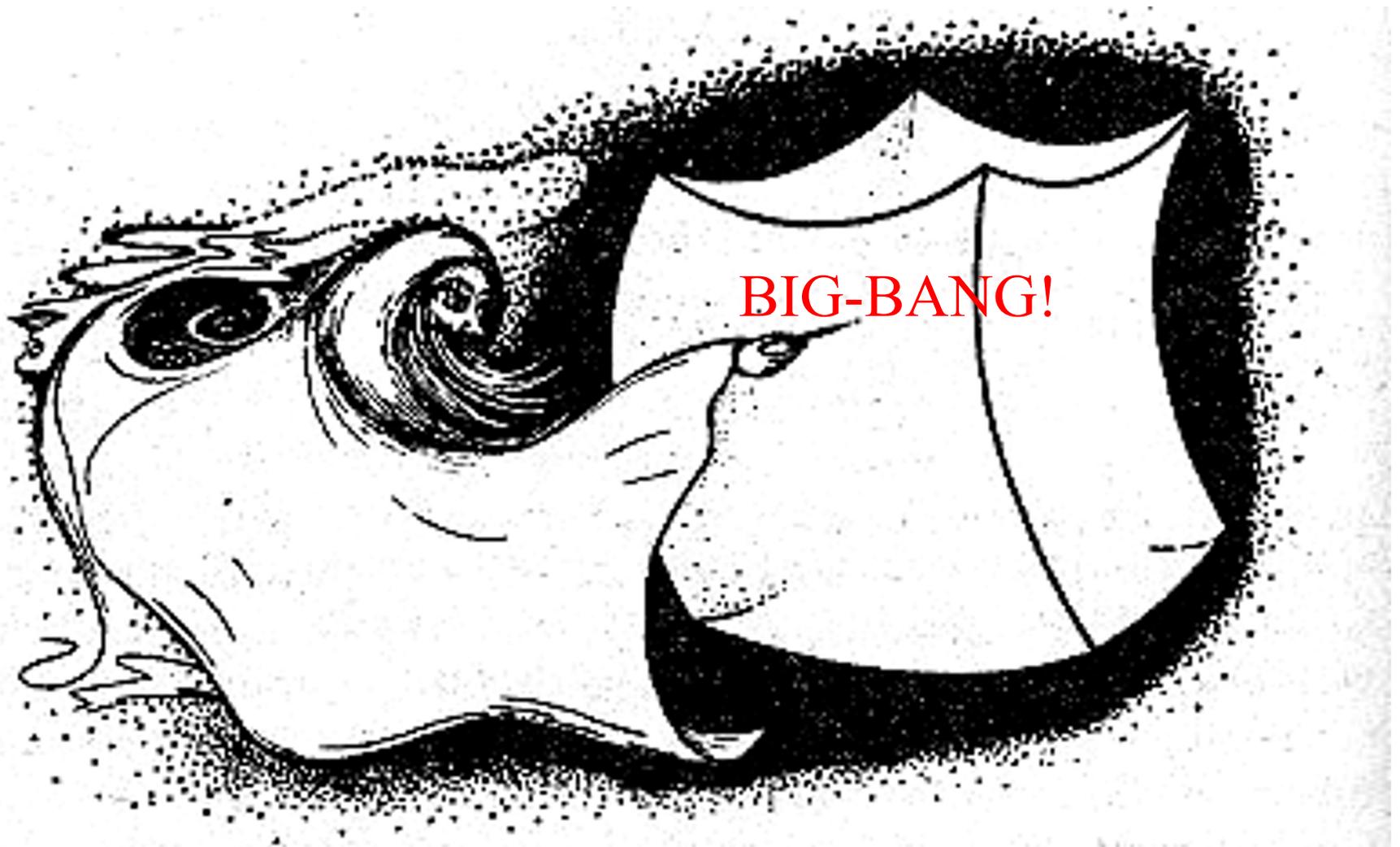

fare 2	(1 e 1)
fare 3	(1 e 2, 2 e 1)
fare 4	(1 e 3, 2 e 2, 3 e 1)
fare 5	(4 e 1, 2 e 3, 3 e 2, 1 e 4)
fare 6	(1 e 5, 2 e 4, 3 e 3, 4 e 2, 5 e 1)
fare 7	(1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)
fare 8	(2 e 6, 3 e 5, 4 e 4, 5 e 3, 6 e 2)
fare 9	(3 e 6, 4 e 5, 5 e 4, 6 e 3)
fare 10	(4 e 6, 5 e 5, 6 e 4)
fare 11	(5 e 6, 6 e 5)
fare 12	(6 e 6)



Se dunque l'entropia dell'universo cresce nel tempo, andando a ritroso, lo stato da cui l'universo è partito miliardi di anni fa (Big Bang?) doveva avere un'entropia molto bassa, cioè una probabilità molto bassa e un piccolo volume nello spazio delle fasi...



Se dunque l'entropia dell'universo cresce nel tempo, andando a ritroso, lo stato da cui l'universo è partito miliardi di anni fa (Big Bang?) doveva avere un'entropia molto bassa, cioè una probabilità molto bassa e un piccolo volume nello spazio delle fasi... ma QUANTO piccolo?



Uno sguardo più accurato allo Spazio delle Fasi

caselle speciali

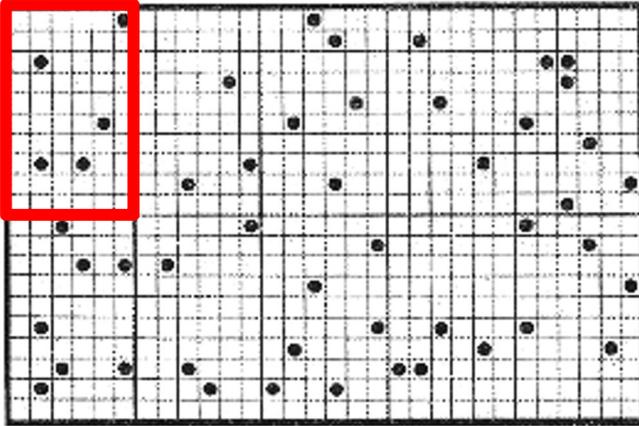


Figura 7.4. Un modello per un gas in una scatola: un certo numero di pallini sono distribuiti su un numero molto maggiore di caselle. Un decimo delle caselle sono identificate come speciali; sono quelle racchiuse dentro il rettangolo nell'angolo in alto a sinistra.

La probabilità che m pallini distribuiti a caso finiscano nelle **caselle speciali**, che occupano un decimo del volume totale, è pari (nel limite di un grandissimo numero totale di caselle) a $1/10^m$.

Per un **gas reale** in una scatola di un metro cubo di volume, se la zona speciale ha un volume di un centimetro cubo, la probabilità che le 10^{25} molecole si trovino tutte concentrate nella zona speciale è:

$$S = k \ln \Gamma$$

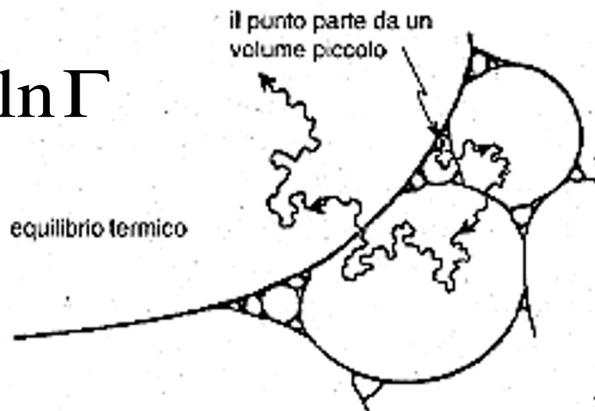
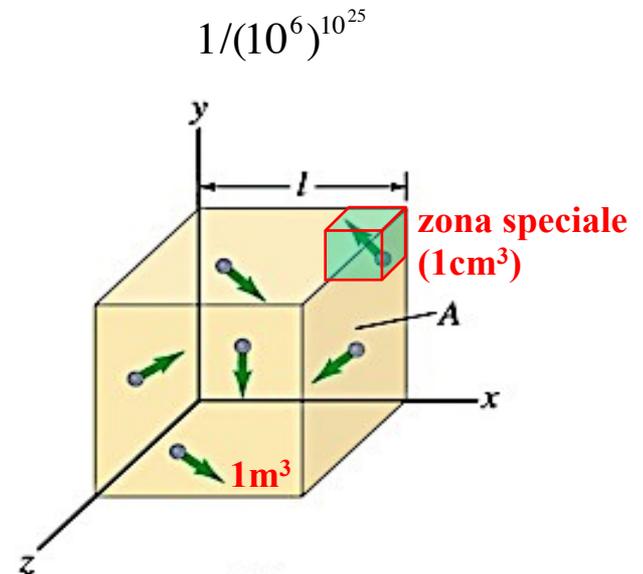


Figura 7.5. La seconda legge della termodinamica in azione: all'evolversi del tempo, il punto dello spazio delle fasi entra in compartimenti di volume sempre maggiore. Di conseguenza l'entropia aumenta di continuo.



Uno sguardo più accurato allo Spazio delle Fasi

caselle speciali

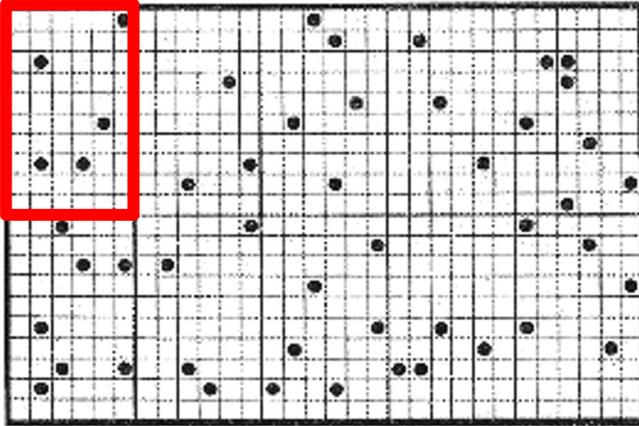


Figura 7.4. Un modello per un gas in una scatola: un certo numero di pallini sono distribuiti su un numero molto maggiore di caselle. Un decimo delle caselle sono identificate come speciali; sono quelle racchiuse dentro il rettangolo nell'angolo in alto a sinistra.

$$S = k \ln \Gamma$$

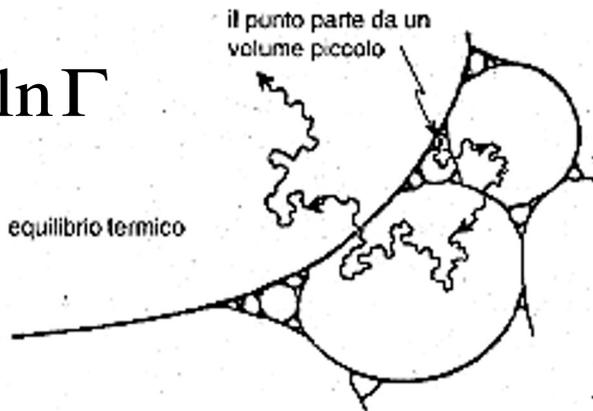


Figura 7.5. La seconda legge della termodinamica in azione: all'evolversi del tempo, il punto dello spazio delle fasi entra in compartimenti di volume sempre maggiore. Di conseguenza l'entropia aumenta di continuo.

La probabilità che m pallini distribuiti a caso finiscano nelle **caselle speciali**, che occupano un decimo del volume totale, è pari (nel limite di un grandissimo numero totale di caselle) a $1/10^m$.

Per un **gas reale** in una scatola di un metro cubo di volume, se la zona speciale ha un volume di un centimetro cubo, la probabilità che le 10^{25} molecole si trovino tutte concentrate nella zona speciale è:

$$1/(10^6)^{10^{25}}$$

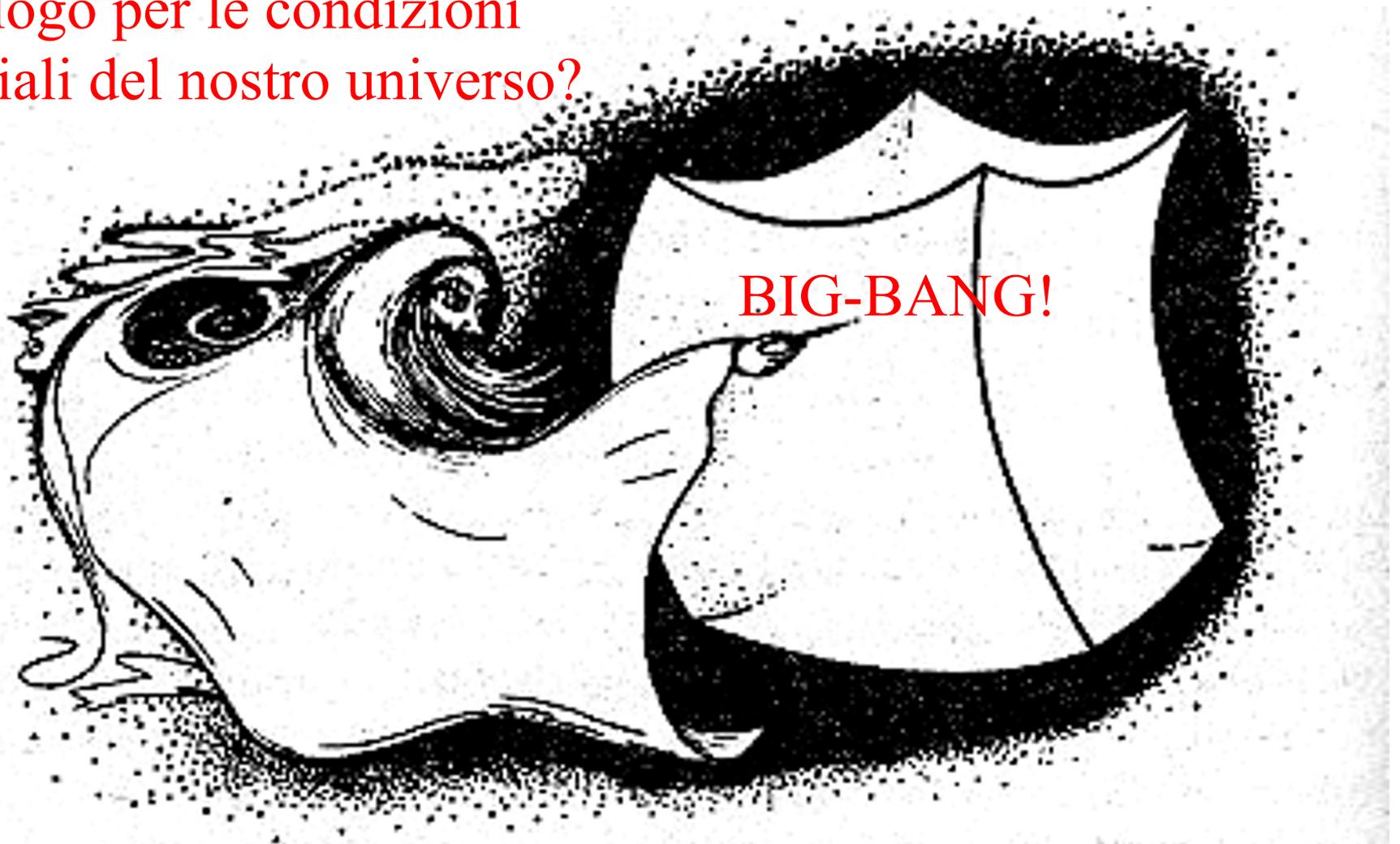
Quindi la regione dello spazio delle fasi corrispondente al gas concentrato nella zona speciale ha un volume di solo

$$1/10^{60\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$$

di quello della regione corrispondente al gas uniformemente distribuito in tutta la scatola (equilibrio termico)!!!

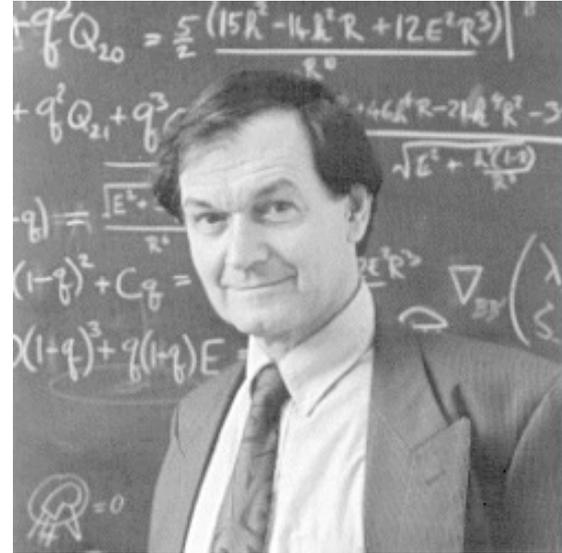
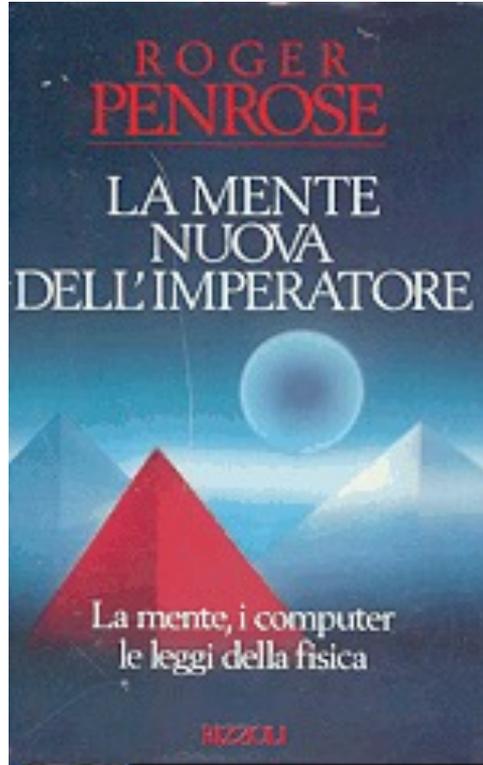
Uno sguardo più accurato allo
Spazio delle Fasi

E' possibile fare un calcolo
analogo per le condizioni
iniziali del nostro universo?

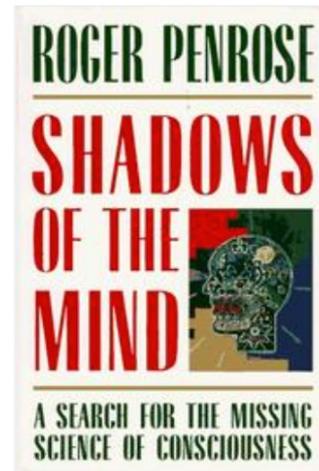


Breve Parentesi Cosmologica

1992



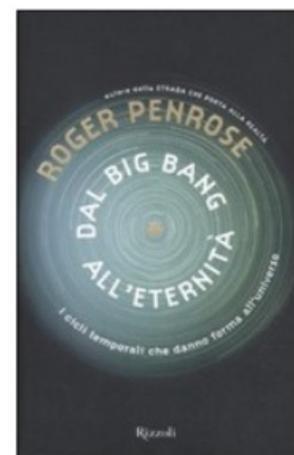
1994



2004

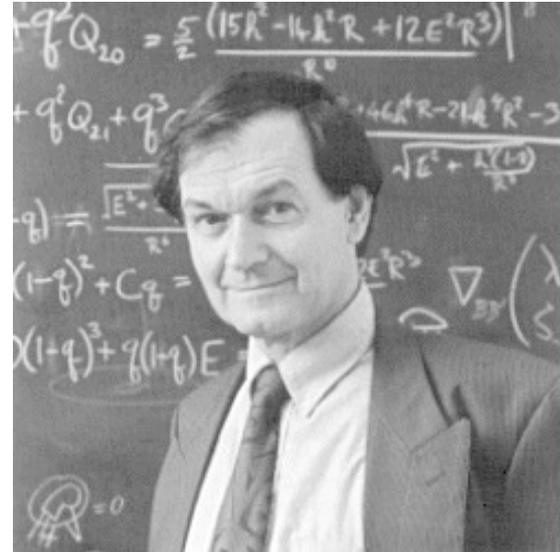
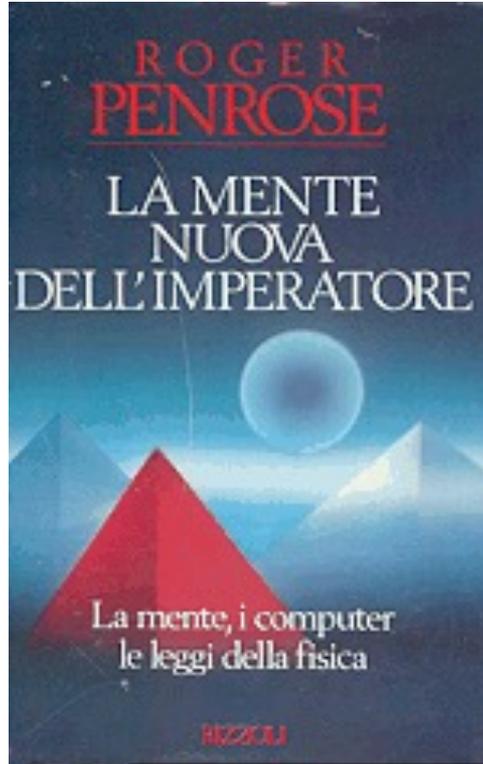


2011



Breve Parentesi Cosmologica

1992



2020



"per avere scoperto che la formazione dei **buchi neri** è una robusta previsione della **teoria generale della relatività**"

Qual'è l'origine della bassa entropia degli organismi viventi sulla Terra?

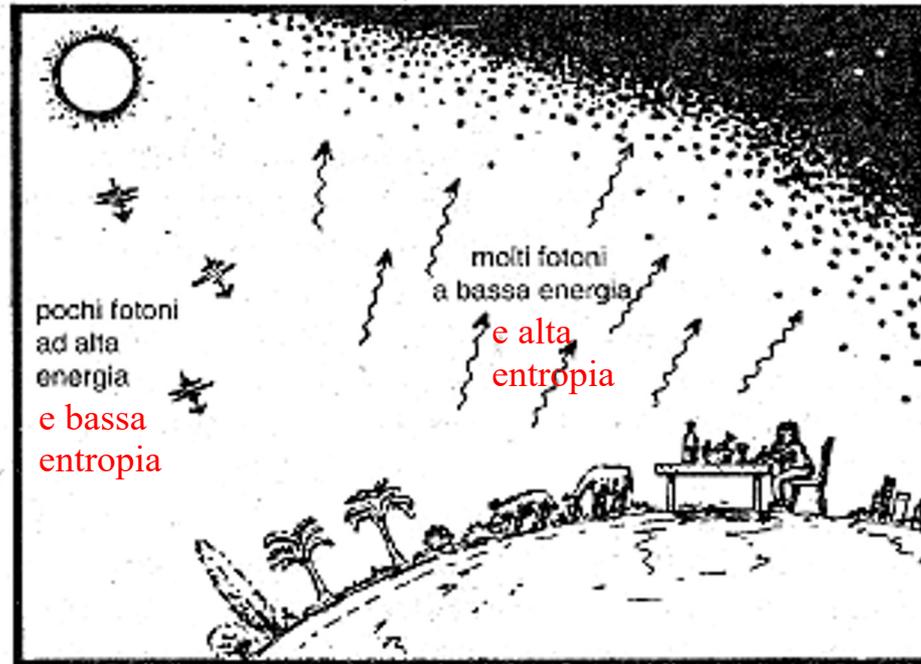
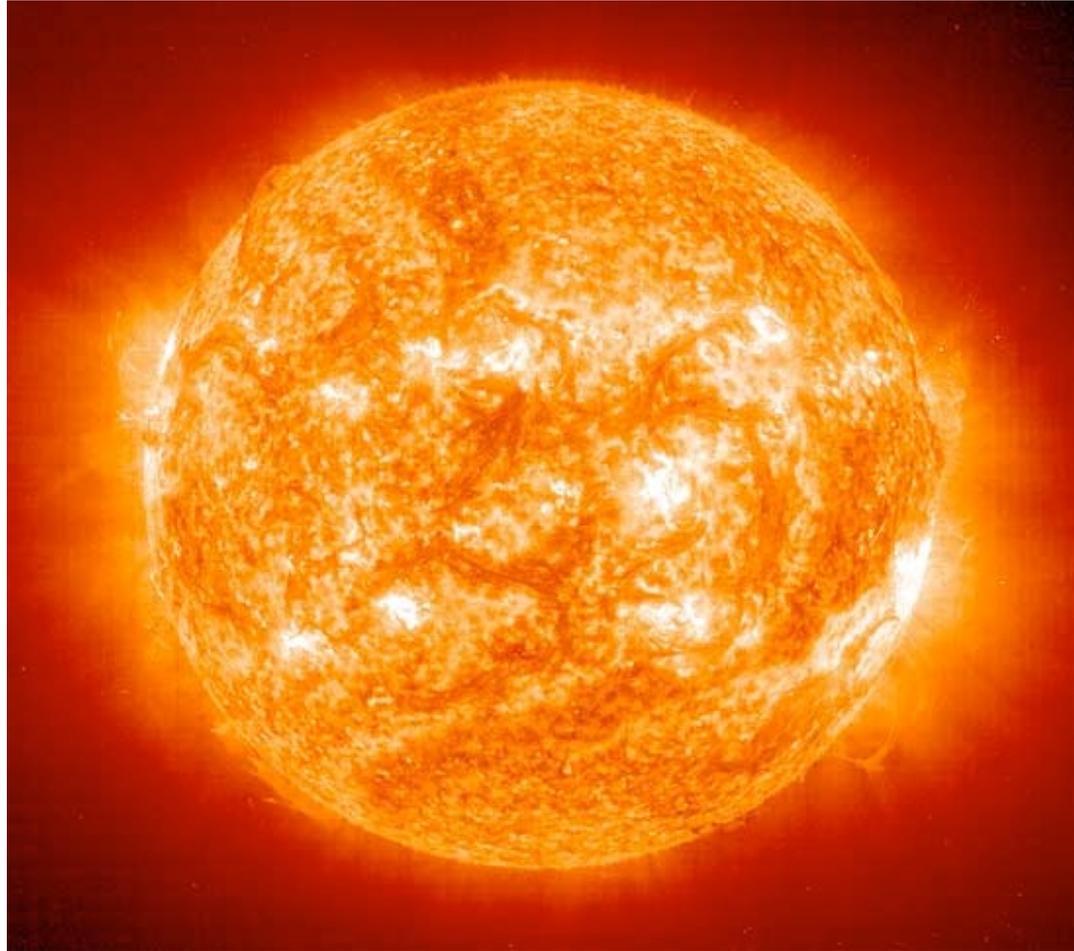
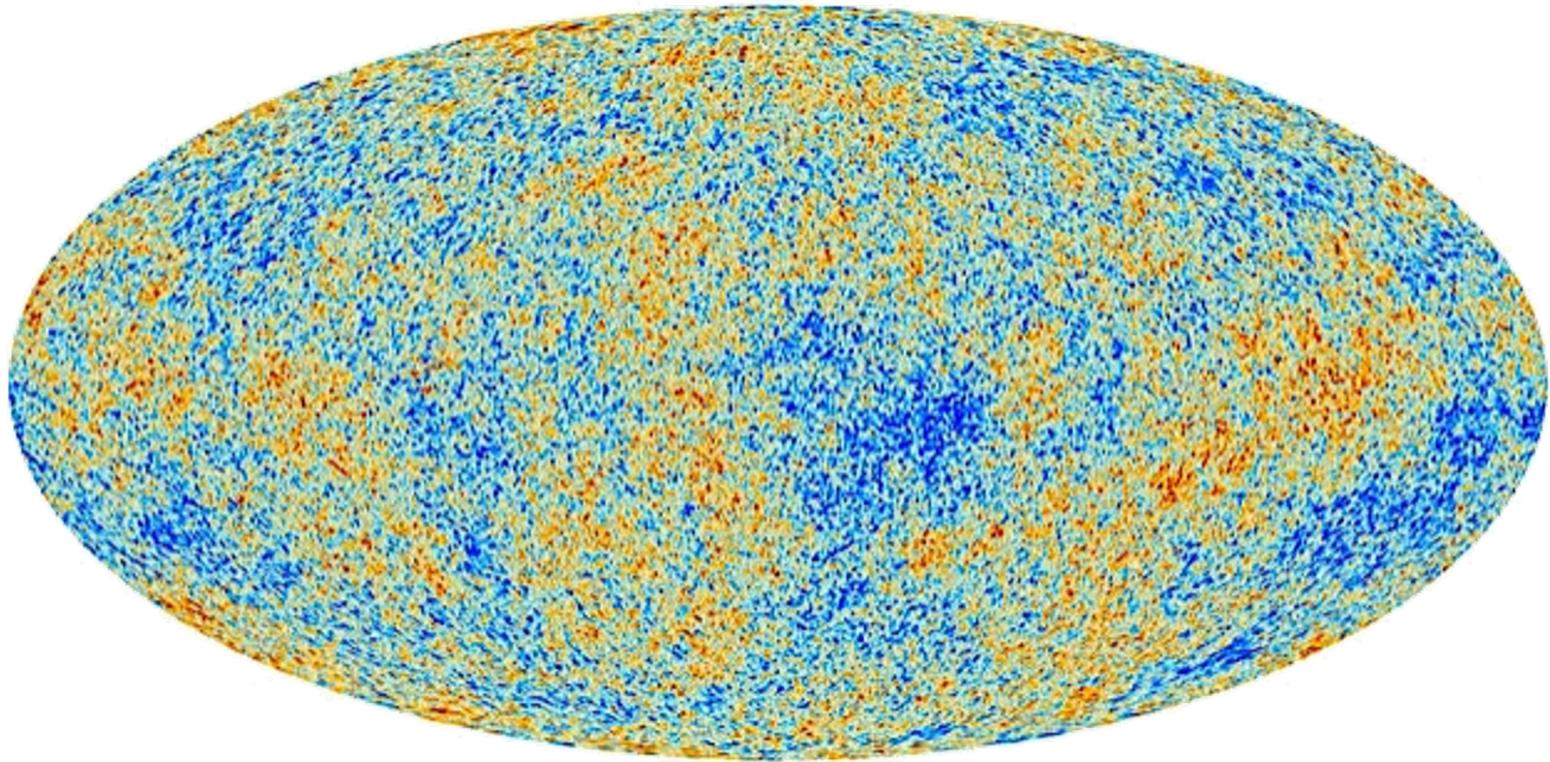


Figura 7.7. In che modo sfruttiamo il fatto che il Sole è un punto caldo nel buio dello spazio.

Perché esistono dei
punti caldi nel cielo (stelle)?



La radiazione cosmica di fondo (CBR, 1964)
contiene piccole disomogeneità che, grazie alla lenta
azione della gravità, hanno dato luogo alle stelle...



Cosmic microwave background seen by Planck

**Principali missioni
scientifiche
(satelliti sonda)** { **COBE** (NASA 1989)
WMAP (NASA 2001)
PLANCK (ESA 2009)

La presenza della gravità sembra quindi essere all'origine della bassa entropia del gas diffuso primordiale, una miscela di fotoni (CBR), protoni, elettroni, deutoni e neutrini...



Effetti sull'entropia dell'azione dei gradi di libertà gravitazionali

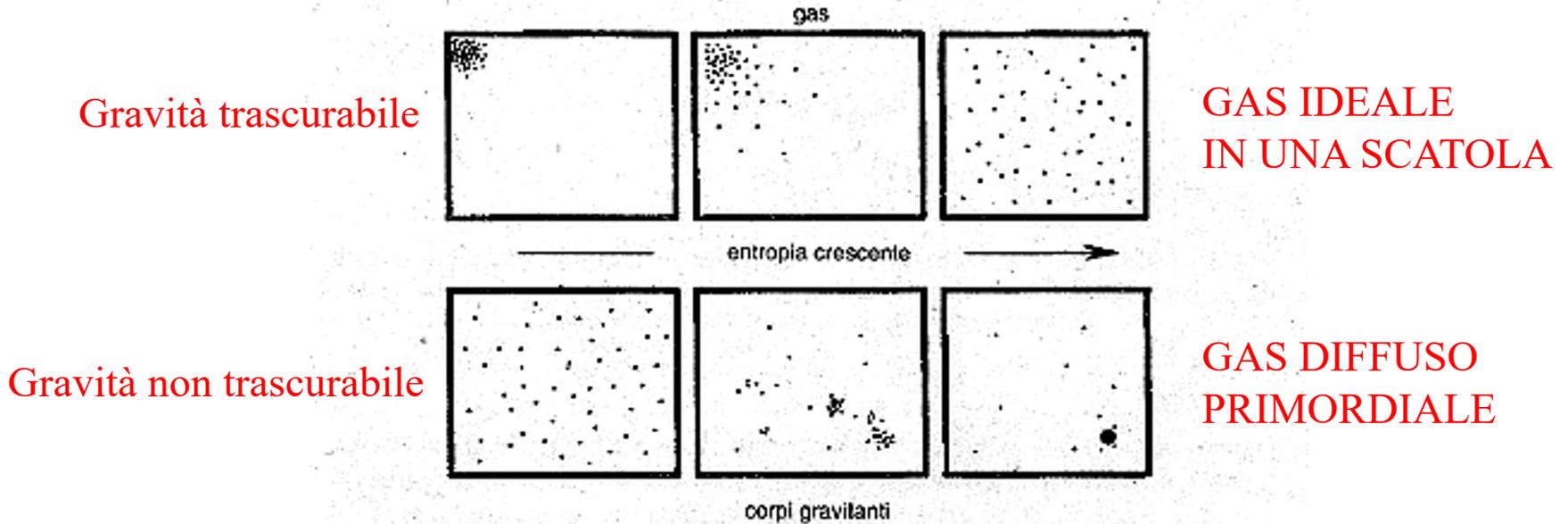
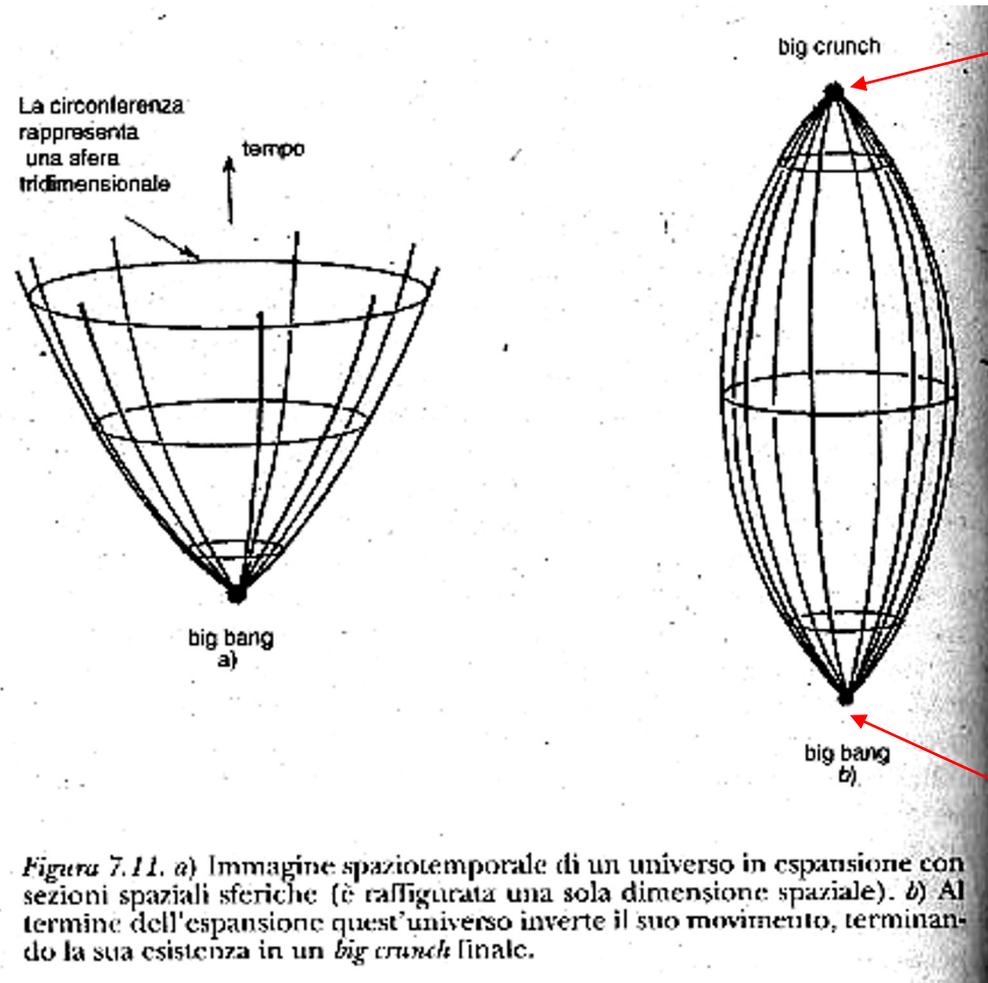


Figura 7.16. Per un gas ordinario l'aumento dell'entropia tende a rendere la distribuzione più uniforme. Per un sistema di corpi gravitanti è vero l'inverso. Un'alta entropia si consegue per mezzo della concentrazione gravitazionale, e, nella misura massima, attraverso il collasso a formare un buco nero.

Modelli di Universo di Friedman-Robertson-Walker (FRW)



Singolarità finali
(Big Crunch, Buchi neri)

Singolarità iniziali
(Big Bang, Buchi bianchi)

Figura 7.11. a) Immagine spaziotemporale di un universo in espansione con sezioni spaziali sferiche (è raffigurata una sola dimensione spaziale). b) Al termine dell'espansione quest'universo inverte il suo movimento, terminando la sua esistenza in un *big crunch* finale.

Big Bang vs Buchi Neri

Singularità finali
ad alta entropia
(WEYL $\rightarrow \infty$,
RICCI trascurabile)

Formula di Bekenstein-Hawking
Per l'entropia di un buco nero

$$S_{bh} = \frac{a}{4} \cdot \left(\frac{kc^3}{G\hbar} \right)$$

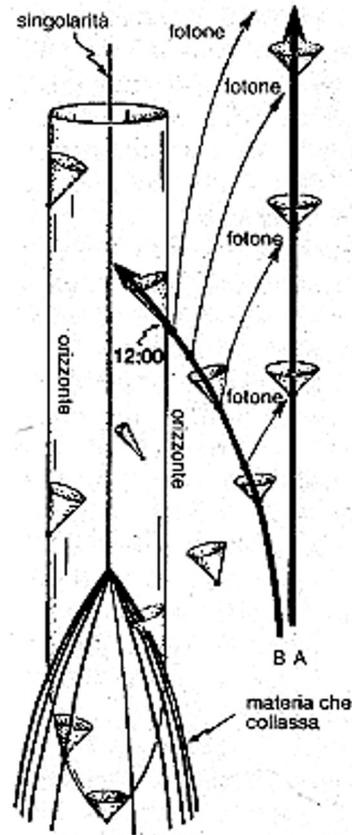


Figura 7.13. Diagramma spazio-temporale del collasso che conduce alla formazione di un buco nero.

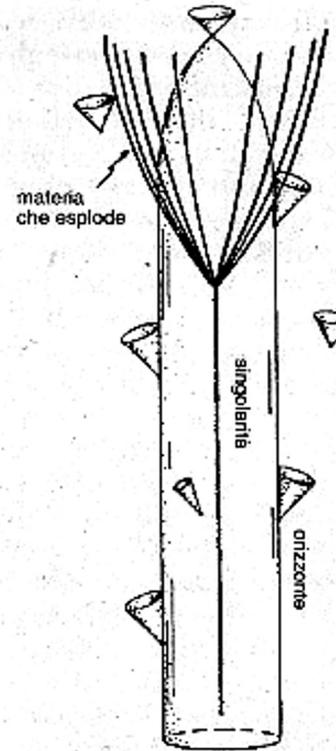
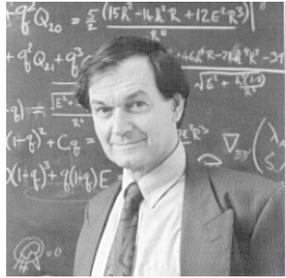


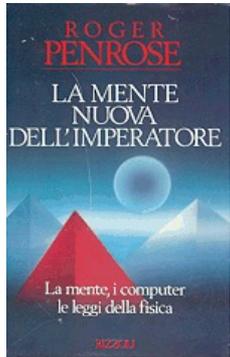
Figura 7.14. Una configurazione spaziotemporale ipotetica: un buco bianco che esplose infine a formare materia (l'inverso temporale del buco nero della figura 7.13).

Singularità iniziali
a bassa entropia
(WEYL = 0
RICCI $\rightarrow \infty$)

L'incredibile vincolo WEYL=0



https://it.wikipedia.org/wiki/Ipotesi_di_curvatura_di_Weyl



PENROSE-
ENTROPIA E
COSMOLOGIA.
pdf

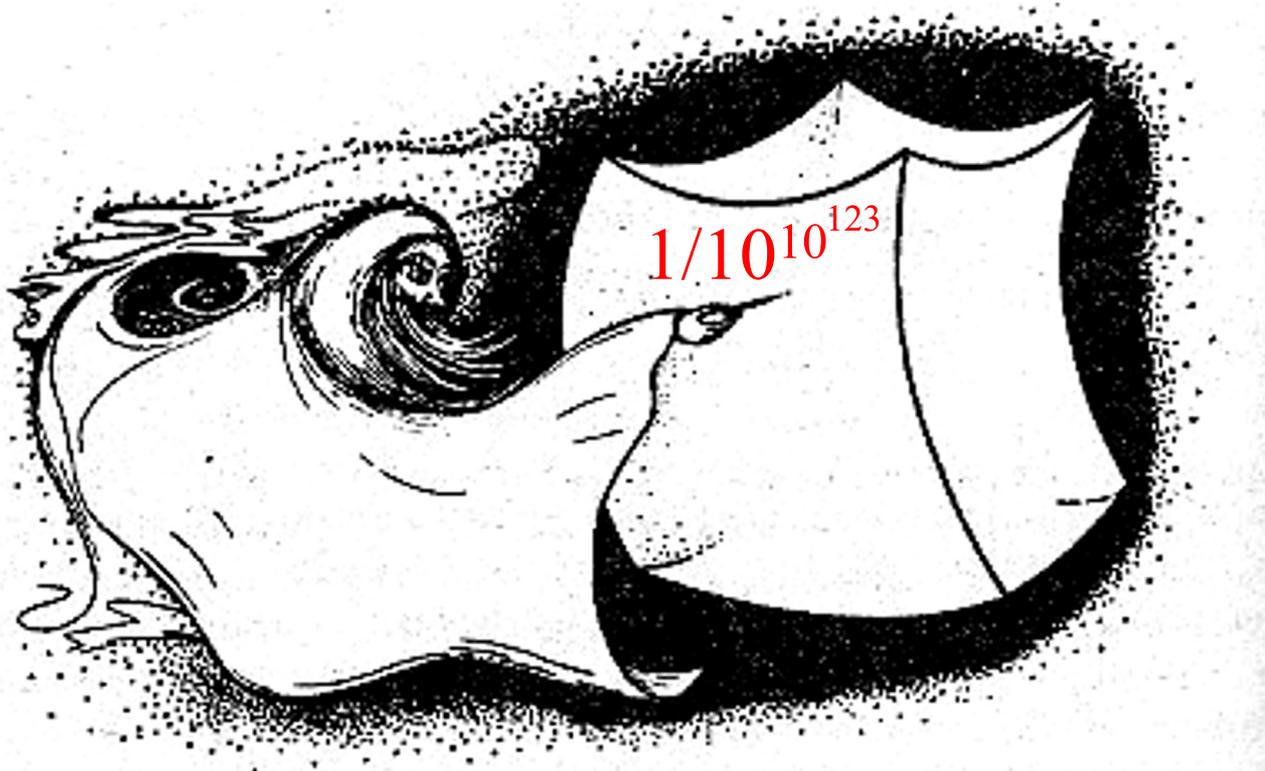


Figura 7.19. Per produrre un universo simile a quello in cui viviamo, il Creatore avrebbe dovuto mirare a un volume assurdamamente piccolo dello spazio delle fasi degli universi possibili: circa $1/10^{10^{123}}$ dell'intero volume per la situazione considerata. (Lo spillo, e il punto a cui mira il Creatore, non sono disegnati in scala!)

L'enigma di Riccioli d'Oro

Perché viviamo in un universo favorevole alla vita?



“L’universo sembra indubbiamente progettato con un elevato livello di ingegnosit . E anche se in linea di principio potrebbe non esserci nessuna ragione per cui le cose siano come sono, bisognerebbe comunque rispondere alla domanda: come   possibile che un universo veramente assurdo ne simuli in modo cos  convincente uno dotato di senso?”

Paul C.W. Davies



6.3. Deduzione della termodinamica in Ensemble Microcanonico

Abbiamo definito l'entropia di un sistema ed abbiamo dimostrato che vale la seconda legge della termodinamica. È, ora, possibile ricavare l'intera termodinamica del sistema.

Innanzitutto discutiamo l'analogo delle trasformazioni termodinamiche quasi statiche. Una trasformazione termodinamica quasi statica corrisponde ad una lenta variazione di E e V , causata dall'accoppiamento del sistema con agenti esterni. Durante una tale trasformazione l'ensemble è rappresentato da un insieme di punti rappresentativi uniformemente distribuiti su una regione dello spazio Γ che lentamente si deforma. Il cambiamento è così lento che ad ogni istante abbiamo un ensemble microcanonico. Conseguentemente la variazione dell'entropia in una trasformazione infinitesima è data da

$$dS(E, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \quad (6.30)$$

Il coefficiente di dE è stato definito precedentemente come l'inverso della temperatura assoluta T^{-1} . Definiamo, ora, la pressione del sistema come

$$P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E \quad (6.31)$$

Pertanto si ha

$$dS = \frac{1}{T} (dE + P dV) \quad (6.32)$$

ovvero

$$dE = T dS - P dV \quad (6.33)$$

che è la prima legge della termodinamica.

Siamo, così, riusciti, non solo a ricavare la prima e la seconda legge della termodinamica, ma anche a trovare il modo con cui calcolare tutte le funzioni termodinamiche in termini delle interazioni molecolari. La terza legge della termodinamica non si può ricavare in meccanica statistica classica, perché essa discende dalla meccanica quantistica.

Riassumiamo dando una ricetta pratica per trovare tutte le funzioni termodinamiche di un sistema.

Ricetta

Si consideri un sistema isolato che occupa un volume V e ha un'energia E entro una piccola incertezza $\Delta \ll E$. Si supponga nota l'hamiltoniana. Per trovare tutte le funzioni termodinamiche del sistema si proceda nel modo seguente.

(a) Calcolare $\Gamma(E)$, $\Sigma(E)$ o $\omega(E)$ del sistema a partire dalla hamiltoniana.

(b) Trovare l'entropia, a meno di una costante additiva arbitraria, per mezzo della formula

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

$$S = k \log \Gamma(E)$$

$$S = k \log \omega(E)$$

$$S = k \log \Sigma(E)$$

dove k è la costante di Boltzmann. In alternativa si può usare la formula (6.28) o la (6.29).

(c) Ricavare E in termini di S e V . La funzione risultante è l'energia interna termodinamica del sistema

$$U(S, V) \equiv E(S, V)$$

(d) Ottenere le altre funzioni termodinamiche dalle formule seguenti:

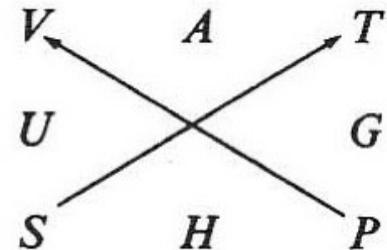
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (\text{temperatura assoluta})$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (\text{pressione})^{(*)}$$

$$A = U - TS \quad (\text{energia libera di Helmholtz})$$

$$G = U + PV - TS \quad (\text{potenziale di Gibbs})$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (\text{capacità termica a volume costante})$$



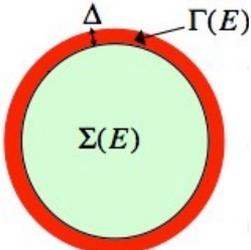
(e) Usare la termodinamica per studiare ogni comportamento all'equilibrio del sistema.

Equazione di Stato del Gas Ideale Classico in Ensemble Microcanonico

Gas Ideale
N, V, E

Per illustrare il metodo di calcolo all'interno dell'ensemble microcanonico, prenderemo in considerazione il gas ideale classico

La hamiltoniana è

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2 \quad (6.42)$$


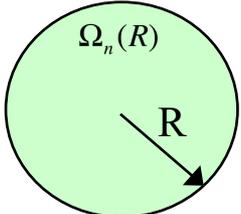
Calcoliamo innanzitutto

$$\Sigma(E) = \frac{1}{h^{3N}} \int_{\mathcal{H} < E} d^3 p_1 \cdots d^3 p_N d^3 q_1 \cdots d^3 q_N \quad (6.43)$$

dove h è una costante della dimensione di un impulso \times una distanza, introdotta per rendere $\Sigma(E)$ adimensionale. L'integrazione sulle q_i può essere fatta subito, dando luogo ad un fattore V^N . Detto

$$R = \sqrt{2mE} \quad (6.44)$$

si ha

$$\Sigma(E) = \left(\frac{V}{h^3} \right)^N \Omega_{3N}(R) \quad (6.45)$$


dove Ω_n è il volume della sfera n -dimensionale di raggio R :

Ipersfera nello spazio
degli impulsi

$$\Omega_n(R) = \int_{x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_n^2 < R^2} dx_1 dx_2 \cdots dx_n \quad (6.46)$$

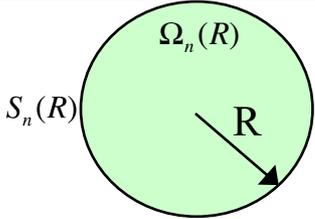
Ovviamente

$$\Omega_n(R) = C_n R^n \quad (6.47)$$

dove C_n è una costante. Per determinare C_n si consideri l'identità

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \cdots + x_n^2)} = \left(\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-x^2} \right)^n = \pi^{n/2} \quad (6.48)$$

La parte sinistra della (6.48) può essere riespressa nel modo seguente. Sia $S_n(R) \equiv d\Omega_n(R)/dR$ l'area della superficie della sfera n -dimensionale di raggio R , allora

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dx_1 \cdots \int_{-\infty}^{+\infty} dx_n e^{-(x_1^2 + \cdots + x_n^2)} &= \int_0^\infty dR S_n(R) e^{-R^2} \\ &= n C_n \int_0^\infty dR R^{n-1} e^{-R^2} \\ &= \frac{1}{2} n C_n \int_0^\infty dt t^{(n/2)-1} e^{-t} = \frac{1}{2} n C_n \Gamma(n/2) \end{aligned} \quad (6.49)$$


dove $\Gamma(z)$ è la funzione gamma. Confrontando la (6.49) con la (6.48) si ottiene

$$C_n = \frac{\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2 + 1)} \quad (6.50)$$

$$\log C_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \frac{n}{2} \log \pi - \frac{n}{2} \log \frac{n}{2} + \frac{n}{2} \quad (6.51)$$

Pertanto si ha

$$\Sigma(E) = C_{3N} \left[\frac{V}{h^3} (2mE)^{3/2} \right]^N \quad (6.52)$$

L'entropia del gas ideale è

$$S(E, V) = k \left[\log C_{3N} + N \log \frac{V}{h^3} + \frac{3}{2} N \log(2mE) \right] \quad (6.53)$$

Per la (6.51) questa equazione si riduce alla

$$S(E, V) = Nk \log \left[V \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk \quad (6.54)$$

Risolvendo per E in termini di S e V e chiamando la funzione risultante $U(S, V)$ l'energia interna, otteniamo

$$U(S, V) = \left(\frac{3 h^2}{4\pi m} \right) \frac{N}{V^{2/3}} \exp \left(\frac{2}{3} \frac{S}{Nk} - 1 \right) \quad (6.55)$$

La temperatura è

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \frac{2}{3} \frac{U}{Nk} \quad (6.56)$$

da cui segue

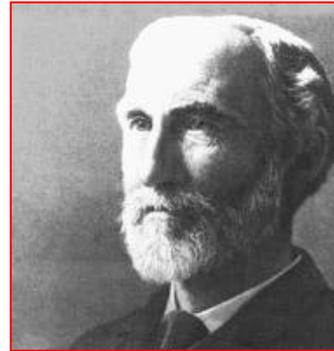
$$C_V = \frac{3}{2} Nk$$

Infine l'equazione di stato è

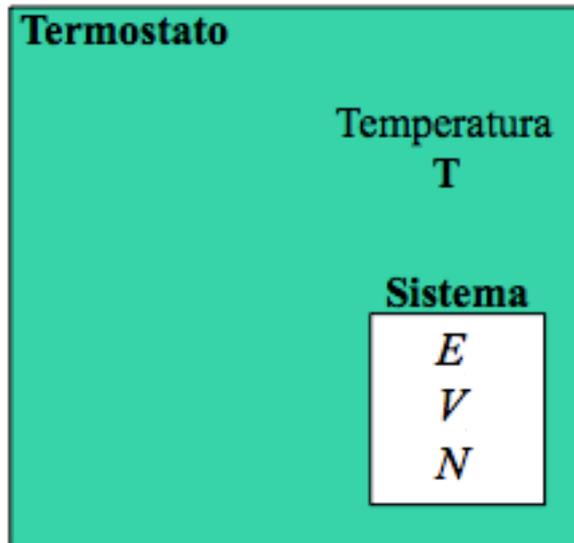
$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \frac{2}{3} \frac{U}{V} = \frac{NkT}{V} \quad (6.58)$$

$$\begin{array}{ccc} V & A & T \\ U & & G \\ S & H & P \end{array} \quad (6.57)$$

Questo calcolo mostra che l'ensemble microcanonico è poco pratico da usare. Sembrano esserci poche speranze di poter mettere in atto senza problemi la ricetta dell'ensemble microcanonico per un sistema che non sia il gas ideale. Introduciamo in seguito l'ensemble canonico che dà risultati equivalenti a quelli dell'ensemble microcanonico, ma che è più conveniente nei calcoli pratici.



Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio
di Boltzmann-Gibbs (BG)
in Ensemble Canonico



Meccanica Statistica Classica in Ensemble Canonico

Vogliamo prendere in considerazione la questione, “Quale ensemble è adatto alla descrizione di un sistema non isolato, ma in equilibrio termico con un sistema più esteso?”

Per dare una risposta dobbiamo calcolare la probabilità che il sistema abbia energia E , perché tale probabilità è proporzionale alla densità nello spazio Γ dell'ensemble che vogliamo considerare.

Abbiamo studiato un problema simile nel paragrafo 6.2, quando abbiamo considerato le energie delle parti che compongono un sistema. In ciò che segue discuteremo il caso in cui una di queste parti sia più piccola dell'altra.

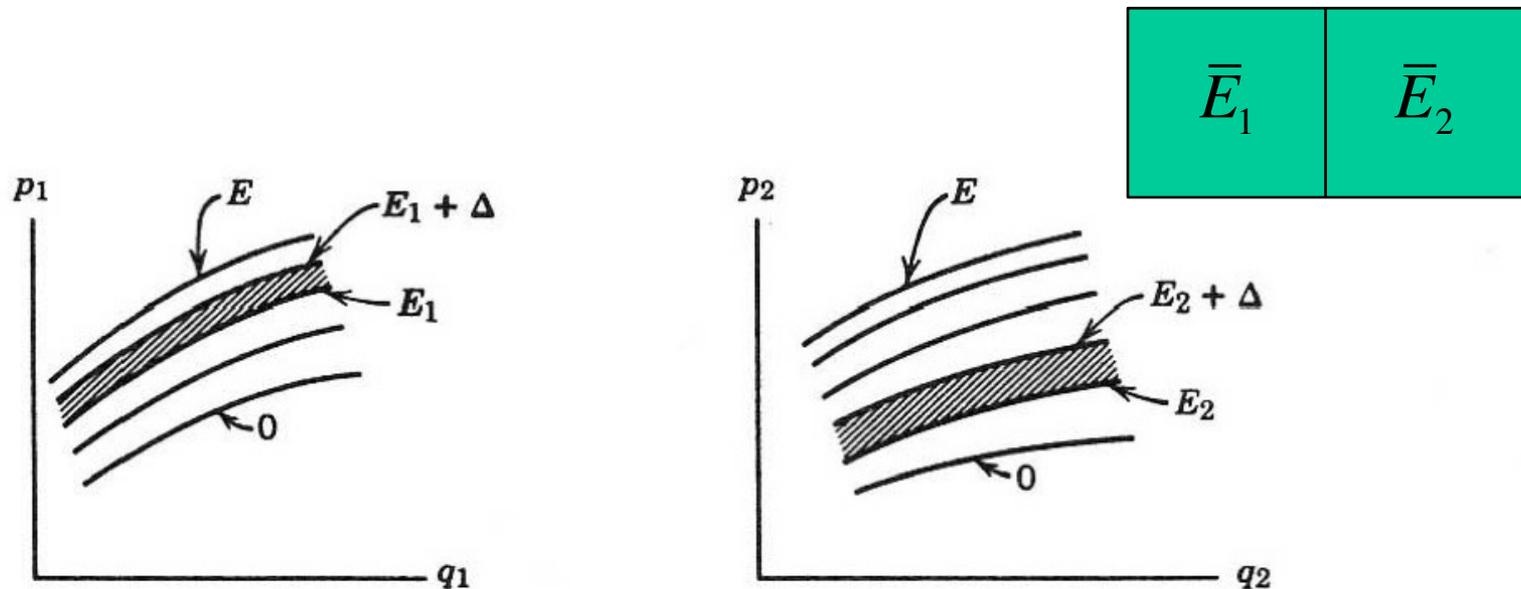


Figura 6.1

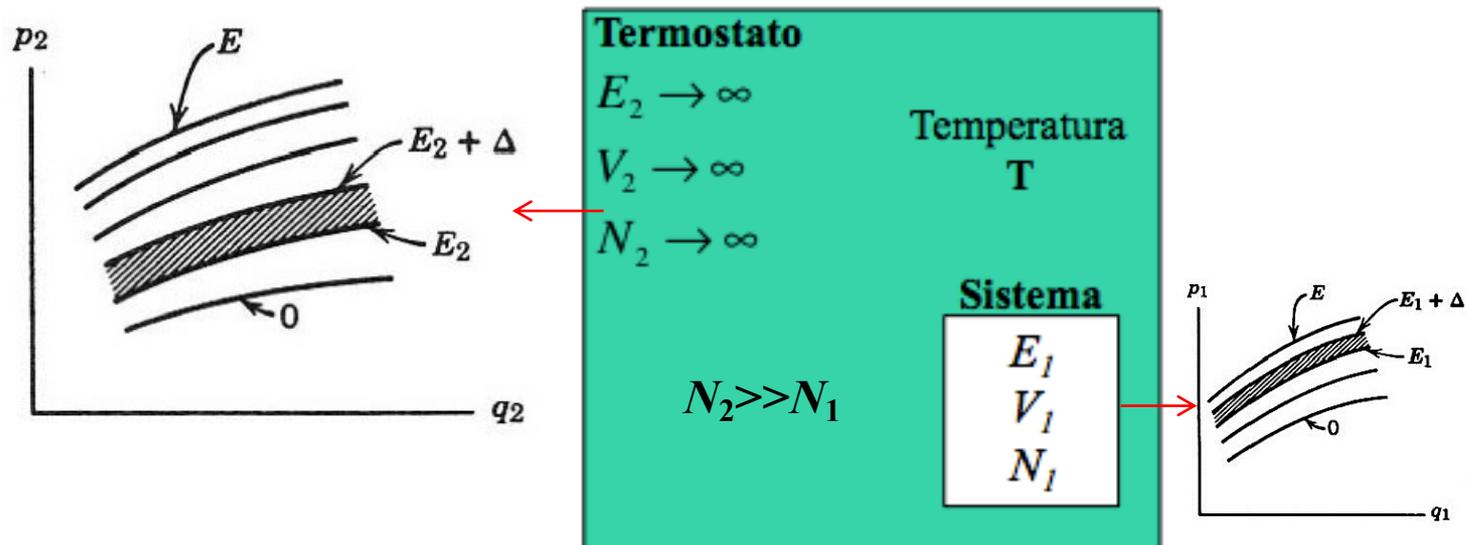
L'ensemble microcanonico dei due sottosistemi.

Meccanica Statistica Classica in Ensemble Canonico

Vogliamo prendere in considerazione la questione, “Quale ensemble è adatto alla descrizione di un sistema non isolato, ma in equilibrio termico con un sistema più esteso?”

Per dare una risposta dobbiamo calcolare la probabilità che il sistema abbia energia E , perché tale probabilità è proporzionale alla densità nello spazio Γ dell'ensemble che vogliamo considerare.

Abbiamo studiato un problema simile nel paragrafo 6.2, quando abbiamo considerato le energie delle parti che compongono un sistema. In ciò che segue discuteremo il caso in cui una di queste parti sia più piccola dell'altra.



Meccanica Statistica Classica in Ensemble Canonico

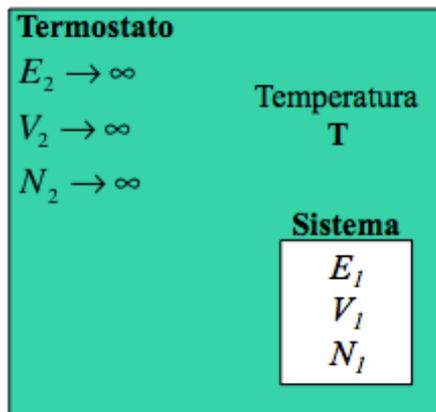
Vogliamo prendere in considerazione la questione, “Quale ensemble è adatto alla descrizione di un sistema non isolato, ma in equilibrio termico con un sistema più esteso?”

Per dare una risposta dobbiamo calcolare la probabilità che il sistema abbia energia E , perché tale probabilità è proporzionale alla densità nello spazio Γ dell'ensemble che vogliamo considerare.

Abbiamo studiato un problema simile nel paragrafo 6.2, quando abbiamo considerato le energie delle parti che compongono un sistema. In ciò che segue discuteremo il caso in cui una di queste parti sia più piccola dell'altra.

Si consideri un sistema isolato composto da due sottosistemi le cui hamiltoniane sono rispettivamente $\mathcal{H}_1(p_1, q_1)$ e $\mathcal{H}_2(p_2, q_2)$, con numero di particelle N_1 ed N_2 , rispettivamente. Assumiamo che $N_2 \gg N_1$ ma che entrambi N_1 e N_2 siano macroscopicamente grandi. Interessiamoci soltanto al sistema 1 e consideriamo un ensemble microcanonico del sistema composito con energia totale compresa tra E ed $E + 2\Delta$. Conseguentemente, le energie E_1 ed E_2 dei sottosistemi possono assumere valori che soddisfano

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta \quad (7.1)$$



Meccanica Statistica Classica in Ensemble Canonico

Vogliamo prendere in considerazione la questione, “Quale ensemble è adatto alla descrizione di un sistema non isolato, ma in equilibrio termico con un sistema più esteso?”

Per dare una risposta dobbiamo calcolare la probabilità che il sistema abbia energia E , perché tale probabilità è proporzionale alla densità nello spazio Γ dell'ensemble che vogliamo considerare.

Abbiamo studiato un problema simile nel paragrafo 6.2, quando abbiamo considerato le energie delle parti che compongono un sistema. In ciò che segue discuteremo il caso in cui una di queste parti sia più piccola dell'altra.

Si consideri un sistema isolato composto da due sottosistemi le cui hamiltoniane sono rispettivamente $\mathcal{H}_1(p_1, q_1)$ e $\mathcal{H}_2(p_2, q_2)$, con numero di particelle N_1 ed N_2 , rispettivamente. Assumiamo che $N_2 \gg N_1$ ma che entrambi N_1 e N_2 siano macroscopicamente grandi. Interessiamoci soltanto al sistema 1 e consideriamo un ensemble microcanonico del sistema composto con energia totale compresa tra E ed $E + 2\Delta$. Conseguentemente, le energie E_1 ed E_2 dei sottosistemi possono assumere valori che soddisfano

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta \quad (7.1)$$

Sebbene ciò includa un intervallo di valori di E_1 , E_2 , l'analisi del paragrafo 6.2 dimostra che è importante soltanto un insieme di valori, cioè \bar{E}_1 , \bar{E}_2 . Assumiamo che $\bar{E}_2 \gg \bar{E}_1$ e sia $\Gamma_2(E_2)$ il volume occupato dal sistema 2 nel suo spazio Γ . La probabilità di trovare il sistema 1 in uno stato che giace all'interno del volume $dp_1 dq_1$ attorno a (p_1, q_1) , senza considerare il sistema 2, è proporzionale a $dp_1 dq_1 \Gamma_2(E_2)$, in cui $E_2 = E - E_1$. Quindi, a meno di una costante di proporzionalità, la densità nello spazio Γ per il sistema 1 è

$$\rho(p_1, q_1) \propto \Gamma_2(E - E_1) \quad (\text{per la definizione di } \rho) \quad (7.2)$$

...stavolta la densità dei microstati non è costante ma dipende dall'energia!

Siccome ci si aspetta che siano importanti soltanto i valori nell'intorno di $E_1 = \bar{E}_1$, e siccome $\bar{E}_1 \ll E$, possiamo fare lo sviluppo

$$k \log \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots$$

$$\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \tag{7.3}$$

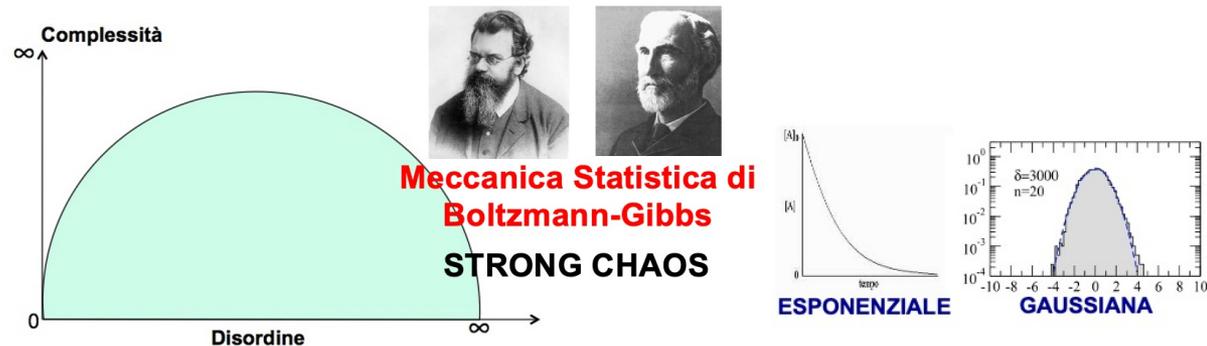
dove T è la temperatura del sistema più grande. Quindi

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx \exp \left[\frac{1}{k} S_2(E) \right] \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \tag{7.4}$$

Il primo fattore è indipendente da E_1 e così risulta essere una costante finché ci si occupa del sottosistema piccolo. Grazie alla (7.2) e al fatto che $E_1 = \mathcal{H}(p_1, q_1)$, possiamo assumere che la densità di ensemble del piccolo sottosistema sia

Peso di Boltzmann $\rho(p, q) = e^{-\mathcal{H}(p, q)/kT}$ (7.5)

in cui è stato ommesso l'indice che rappresenta il sottosistema 1, siccome ora possiamo dimenticarci del sottosistema più grande, tranne l'informazione che la sua temperatura è T . Infatti, il sottosistema grande si comporta come un serbatoio di calore in termodinamica. L'ensemble definito dalla (7.5), adatto per un sistema la cui temperatura è determinata per mezzo del contatto con un serbatoio di calore, è chiamato l'ensemble canonico.



Siccome ci si aspetta che siano importanti soltanto i valori nell'intorno di $E_1 = \bar{E}_1$, e siccome $\bar{E}_1 \ll E$, possiamo fare lo sviluppo

$$k \log \Gamma_2(E - E_1) = S_2(E - E_1) = S_2(E) - E_1 \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=E} + \dots$$

$$\approx S_2(E) - \frac{E_1}{T} \quad (7.3)$$

dove T è la temperatura del sistema più grande. Quindi

$$\Gamma_2(E - E_1) \approx \exp \left[\frac{1}{k} S_2(E) \right] \exp \left(-\frac{E_1}{kT} \right) \quad (7.4)$$

Il primo fattore è indipendente da E_1 e così risulta essere una costante finché ci si occupa del sottosistema piccolo. Grazie alla (7.2) e al fatto che $E_1 = \mathcal{H}(p_1, q_1)$, possiamo assumere che la densità di ensemble del piccolo sottosistema sia

Peso di Boltzmann $\rho(p, q) = e^{-\mathcal{H}(p, q)/kT}$ (7.5)

in cui è stato ommesso l'indice che rappresenta il sottosistema 1, siccome ora possiamo dimenticarci del sottosistema più grande, tranne l'informazione che la sua temperatura è T . Infatti, il sottosistema grande si comporta come un serbatoio di calore in termodinamica. L'ensemble definito dalla (7.5), adatto per un sistema la cui temperatura è determinata per mezzo del contatto con un serbatoio di calore, è chiamato l'ensemble canonico.

Il volume occupato nello spazio Γ dall'ensemble canonico è chiamato *funzione di partizione*:

Funzione di Partizione Canonica $Q_N(V, T) \equiv \int \frac{d^{3N}p d^{3N}q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$ (7.6)

dove $\beta = 1/kT$, e abbiamo introdotto una costante h , delle dimensioni di *impulso* \times *distanza*, al fine di rendere Q_N adimensionale. In accordo con la regola del "conteggio corretto di Boltzmann" compare il fattore $1/N!$. Tali costanti non sono importanti per l'equazione di stato.

Dalla Funzione di Partizione Canonica alla Termodinamica

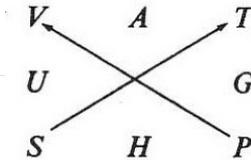
La termodinamica del sistema va ricavata dalla formula

$$Q_N(V,T) = e^{-\beta A(V,T)} \rightarrow A(V,T) = -\beta^{-1} \log Q_N(V,T) \quad (7.7)$$

dove $A(V,T)$ è l'energia libera di Helmholtz. Per giustificare questa identificazione si può dimostrare che:

- (a) A è una quantità estensiva,
- (b) A è in relazione con l'energia interna $U \equiv \langle \mathcal{H} \rangle$ e con l'entropia $S \equiv -(\partial A / \partial T)_V$ tramite la relazione termodinamica

$$A = U - TS$$



Tutte le altre funzioni termodinamiche possono essere ricavate da $A(V,T)$, per mezzo delle relazioni di Maxwell in termodinamica:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

$$G = A + PV$$

$$U = \langle \mathcal{H} \rangle = A + TS$$

Quindi tutti i calcoli nell'ensemble canonico iniziano (e praticamente finiscono) con il calcolo della funzione di partizione

Equazione di Stato di un Gas Ideale in Ensemble Canonico

Si parte dalla funzione di partizione canonica, scritta per l'Hamiltoniana di un sistema di N particelle non interagenti:

Gas Ideale

N, V, T

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i^N p_i^2$$

$$Q_N = \int \prod_{i=1}^N d^3 q_i d^3 p_i e^{-\beta H(q,p)} \rightarrow Q_N = \int \prod_{i=1}^N d^3 q_i d^3 p_i e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m}}$$

$$\rightarrow Q_N = V^N \prod_{i=1}^N \int d^3 p_i e^{-\beta \frac{p_i^2}{2m}} = V^N [I(T)]^N$$

dove $I(T)$ è un integrale gaussiano del tipo: $\int d^3 p_i e^{-\frac{p_i^2}{2mkT}} = (2mkT\pi)^{\frac{3}{2}}$

Se dall'equazione (7.7) ricaviamo – come si è visto – l'espressione dell'energia libera $A(V, T)$:

$$A(V, T) = -\beta^{-1} \log Q_N(V, T)$$

sostituendo la funzione di partizione otterremo quindi:

$$A(V, T) = -kT [N \log V + N \log I(T)]$$

da cui, dall'espressione della pressione ricavata nella slide precedente avremo:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \rightarrow P = \frac{NkT}{V} \rightarrow \boxed{PV = NkT}$$

che è proprio l'equazione di stato dei gas ideali, ricavata con molta meno difficoltà rispetto a quanto visto nell'ensemble microcanonico.

Entropia di Boltzmann-Gibbs ed Entropia di Shannon

In generale, per un sistema avente un **numero discreto di (micro)stati**, se indichiamo con p_i la probabilità che un generico (micro)stato si realizzi (da non confondere con gli impulsi nello spazio di Gibbs), allora **l'entropia di Boltzmann-Gibbs** di tale sistema è data da:

$$S_{BG} = -k \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i$$

Se gli stati possibili sono N , **l'entropia è massima quando tutti gli stati sono equiprobabili**, cioè quando $p_i=1/N$, e in questo caso l'equazione discreta diventa: $S = k \ln N$.



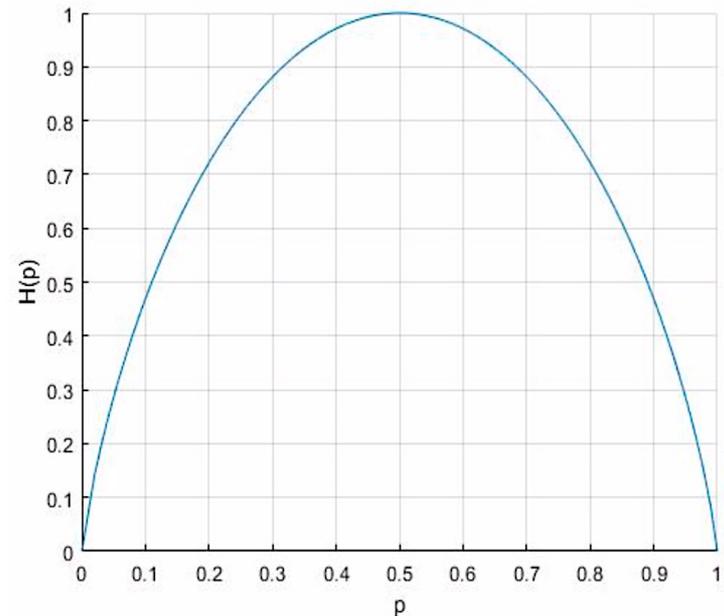
Claude Shannon
(1916-2001)

Dividendo l'espressione dell'entropia di BG per $k \ln 2$ si ottiene immediatamente **l'Entropia di Shannon**, introdotta in Teoria dell'Informazione per stimare il **numero di bit** (cifre binarie) necessari per codificare un simbolo estratto da un set di N simboli:

$$H = - \sum_{i=1}^N p_i \log_2 p_i$$

Ad esempio, supponendo di avere un **sistema che può trovarsi solo in due stati discreti** ($N=2$), uno con probabilità p e uno $q = 1 - p$, l'entropia sarà data da: $H = -(p \log p + q \log q)$

Varrà quindi 1 bit (**valore massimo**) in caso di **equiprobabilità** dei risultati, e 0 bit nel caso in cui la sorgente sia completamente prevedibile (cioè emetta sempre 0 o sempre 1). Tale risultato è ragionevole in quanto nel primo caso si afferma che è necessario un bit d'informazione per ogni messaggio emesso dalla sorgente, mentre nel secondo caso non è necessario alcun bit in quanto si conosce a priori il valore di tutti i messaggi e quindi la sorgente è del tutto inutile.



Equivalenza tra Ensemble Canonico e Microcanonico

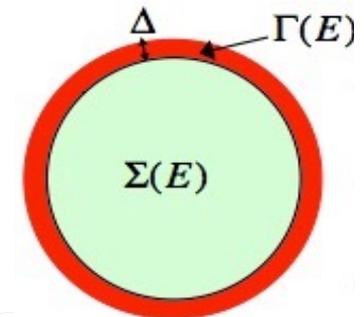
Dal punto di vista fisico, l'ensemble microcanonico deve essere equivalente all'ensemble canonico, altrimenti avremmo seri dubbi sull'utilità di entrambi. Una sostanza macroscopica gode della proprietà estensiva, cioè ciascuna parte di essa ha le stesse proprietà macroscopiche dell'intera sostanza. Consideriamo, ora, un pezzo di sostanza, isolato da tutto il resto. Ogni parte della sostanza deve essere ancora in equilibrio con il resto di essa, che funziona da serbatoio di calore, il quale definisce una temperatura per la parte su cui abbiamo focalizzato l'attenzione. Ne segue che l'intera sostanza deve avere una temperatura ben definita.

Abbiamo visto in precedenza che nell'ensemble microcanonico poco importa se assumiamo che l'entropia sia k volte il logaritmo della densità degli stati ad energia E , il numero di stati con energia compresa tra E e $E + \Delta$, oppure tutti gli stati con energia inferiore a E . In tutti questi casi giungiamo allo stesso comportamento termodinamico. Ora vedremo che poco importa se specifichiamo l'energia del sistema o la sua temperatura, perché specificare una quantità equivale a fissare l'altra, e troviamo lo stesso comportamento termodinamico in entrambi i casi. Tutti questi esempi illustrano la non dipendenza dei risultati termodinamici dai metodi di deduzione. Le ragioni di questa insensibilità risiedono sempre in questi fatti

(a) densità degli stati $\propto e^E \longrightarrow \omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \propto e^E$

(b) $E \propto N$

(c) $N \rightarrow \infty$



Da questi fatti dipende la validità della meccanica statistica.

Equivalenza tra Ensemble Canonico e Microcanonico

Dal punto di vista fisico, l'ensemble microcanonico deve essere equivalente all'ensemble canonico, altrimenti avremmo seri dubbi sull'utilità di entrambi. Una sostanza macroscopica gode della proprietà estensiva, cioè ciascuna parte di essa ha le stesse proprietà macroscopiche dell'intera sostanza. Consideriamo, ora, un pezzo di sostanza, isolato da tutto il resto. Ogni parte della sostanza deve essere ancora in equilibrio con il resto di essa, che funziona da serbatoio di calore, il quale definisce una temperatura per la parte su cui abbiamo focalizzato l'attenzione. Ne segue che l'intera sostanza deve avere una temperatura ben definita.

Abbiamo visto in precedenza che nell'ensemble microcanonico poco importa se assumiamo che l'entropia sia k volte il logaritmo della densità degli stati ad energia E , il numero di stati con energia compresa tra E e $E + \Delta$, oppure tutti gli stati con energia inferiore a E . In tutti questi casi giungiamo allo stesso comportamento termodinamico. Ora vedremo che poco importa se specifichiamo l'energia del sistema o la sua temperatura, perché specificare una quantità equivale a fissare l'altra, e troviamo lo stesso comportamento termodinamico in entrambi i casi. Tutti questi esempi illustrano la non dipendenza dei risultati termodinamici dai metodi di deduzione. Le ragioni di questa insensibilità risiedono sempre in questi fatti

(a) densità degli stati $\propto e^E \longrightarrow \omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \propto e^E$

(b) $E \propto N$

(c) $N \rightarrow \infty$

Da questi fatti dipende la validità della meccanica statistica.

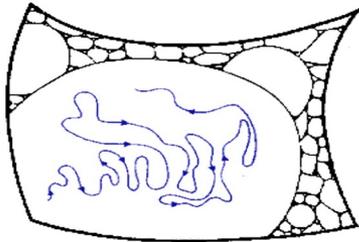
Deviazione quadratica media

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \ll 1$$

Ipotesi Ergodica e Media di Ensemble

Supponiamo che $f(p, q)$ sia una proprietà misurabile del sistema, come l'energia o il momento. Quando il sistema è in equilibrio, il valore osservato di $f(p, q)$ deve essere il risultato di una qualche media di $f(p, q)$ sull'ensemble microcanonico. Se il postulato della uguale probabilità a priori serve a qualcosa, tutti i modi di mediare devono portare sostanzialmente alla stessa risposta.

Comunemente si introducono due tipi di valor medio: il valore più probabile e la media sull'ensemble. Il valore più probabile di $f(p, q)$ è il valore di $f(p, q)$ posseduto dal maggior numero di sistemi dell'ensemble. La media sull'ensemble di $f(p, q)$ è definita da



$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q)} \quad (6.8)$$

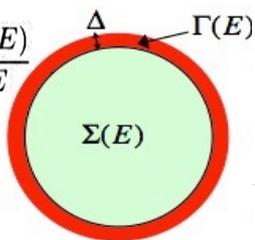
La media sull'ensemble ed il valore più probabile sono quasi uguali se la deviazione quadratica media è piccola, cioè se

$$\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle \ll \text{media al quadrato} \longrightarrow \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1 \quad (6.9)$$

Se questa condizione non fosse soddisfatta non ci sarebbe un modo per stabilire univocamente come calcolare il valore osservato di f . In questo caso si potrebbe mettere in dubbio la validità della meccanica statistica. In tutti i casi fisici troveremo che le deviazioni quadratiche medie sono dell'ordine di $1/N$, per cui nel limite $N \rightarrow \infty$ la media sull'ensemble ed il valore più probabile coincidono.

Fluttuazioni dell'Energia in Ensemble Canonico

Nell'ensemble canonico noi distribuiamo sistemi nello spazio Γ secondo la funzione densità $\rho(p, q) = \exp[-\beta\mathcal{H}(p, q)]$, la quale è rappresentata in figura 7.1.

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E}$$


$$Q_N = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d^{3N} p d^{3N} q e^{-\beta H(p, q)} = \int_0^\infty dE \underbrace{\omega(E) e^{-\beta E}}$$

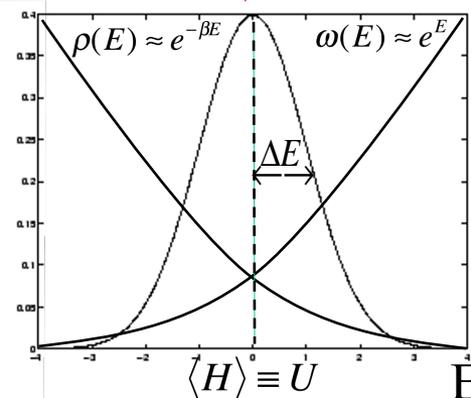
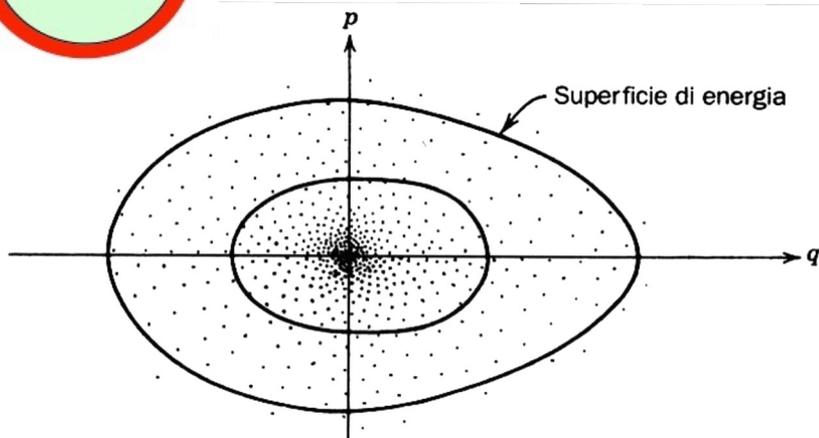


Figura 7.1

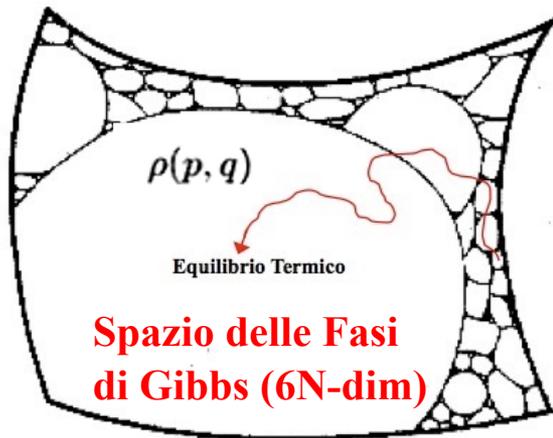
Distribuzione di punti rappresentativi nello spazio Γ per l'ensemble canonico.

$$\frac{\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2}{\langle H \rangle^2} \approx \frac{N}{N^2} = \frac{1}{N} \rightarrow \frac{\Delta E}{\langle H \rangle} \approx \frac{1}{\sqrt{N}} \ll 1$$

La densità di punti diminuisce esponenzialmente allontanandosi dall'origine dello spazio Γ ed otteniamo la distribuzione di energia "contando" il numero di punti sulle superfici di energia. Nella misura in cui ci si allontana dall'origine, aumenta sia l'energia che l'area della superficie di energia e questo è il motivo per cui otteniamo un picco nella distribuzione di energia.

Per $N \rightarrow \infty$, quasi tutti i sistemi dell'ensemble hanno energia $\langle \mathcal{H} \rangle$, che è l'energia interna, da cui ne segue che l'ensemble canonico è equivalente all'ensemble microcanonico.

Riepilogo sulla Meccanica Statistica Classica



Ensemble Microcanonico

(E, V, N fissati; equiprobabilità dei microstati)

Funzione di Partizione: $\Gamma(E) \equiv \int_{E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta} d^{3N} p d^{3N} q$

Densità di Ensemble: $\rho(p, q) = \text{costante}$

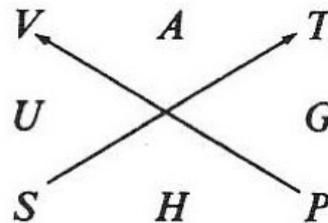
Entropia: $S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E)$

Media di Ensemble

$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q)}$$

Ensemble Canonico

(T, V, N fissati)



Ensemble GranCanonico

($z = e^{\beta\mu}$, V, T fissati)

Funzione di Partizione:

$$Q_N(V, T) \equiv \int \frac{d^{3N} p d^{3N} q}{N! h^{3N}} e^{-\beta \mathcal{H}(p, q)}$$

Densità di Ensemble:

$$\rho(p, q) = e^{-\mathcal{H}(p, q) / kT}$$

Energia Libera:

$$A(V, T) = -\beta^{-1} \log Q_N(V, T)$$

Funzione di Partizione:

$$\mathcal{Z}(z, V, T) \equiv \sum_{N=0}^{\infty} z^N Q_N(V, T)$$

Densità di Ensemble:

$$\rho(p, q, N) = \frac{z^N}{N! h^{3N}} e^{-\beta PV - \beta \mathcal{H}(p, q)}$$

Energia Libera:

$$A(\bar{N}, V, T) = kT \bar{N} \log z - kT \log \mathcal{Z}(z, V, T)$$