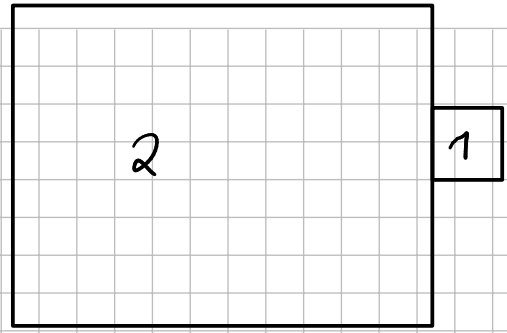


## 1.9 L'insieme canonico

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

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



$$W(p, q) \ll H_1(p_1, q_1), \quad W(p, q) \ll H_2(p_2, q_2).$$

$W$  solo responsabile per l'equilibratura e della temperatura.

Quale misura di probabilità descrive il sistema "1"?

Usiamo l'insieme microcanonico per il sistema "1+2" con energia totale fissa  $E$ .

Calcoliamo il numero di configurazioni microscopiche compatibili con l'energia  $E$ :

$$\Omega(E) = \int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1).$$

Nell'insieme microcanonico tutte le realizzazioni hanno la stessa probabilità.

Allora la probabilità di avere una configurazione con energia  $E_1$  del sistema "1" è il rapporto

$$\begin{aligned} P_1(E_1) &= \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)} \\ &= \frac{\Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}{\int dE_1 \Omega_1(E_1) \Omega_2(E - E_1)}. \end{aligned}$$

Usando l'entropia del sistema 2:

$$\Omega_2(E - E_1) = e^{S_2(E - E_1)/k_B}.$$

Con l'ipotesi che il serbatoio / sistema 2 è molto più grande del sistema 1 abbiamo tipicamente

$$\text{a.d.e.} \quad E \gg E_1.$$

Con la formula di Taylor per sviluppare l'entropia:

$$\frac{1}{k_B} S_2(E - E_1) \\ = \frac{1}{k_B} S_2(E) - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E}(E) \cdot E_1 + \dots$$

Siccome  $E_1 \ll E_2$  abbiamo normalmente anche  $E_2 \approx E$ . Allora:

$$= \frac{1}{k_B} S_2(E_2) - \frac{1}{k_B} \frac{\partial S_2}{\partial E}(E_2) \cdot E_1 + \dots \\ \underbrace{\hspace{10em}}_{= \frac{1}{T_2}}$$

$$= \frac{1}{k_B} S_2(E_2) - \frac{E_1}{k_B T_2} + \dots$$

$$\Rightarrow \Omega_2(E - E_1) \approx e^{S_2(E_2)/k_B} e^{-E_1/k_B T_2}$$

Per la probabilità di avere energia  $E_1$  nel sistema piccolo significa:

$$P_1(E_1) = \frac{e^{S_2(E_2)/k_B}}{\Omega(E)} \underbrace{\Omega_1(E_1) e^{-E_1/k_B T_2}}$$

- non dipende dal sistema 1
- per calcolarlo: possono normalizzare dalla misura di probabilità.
- $1/Z(N, T, V)$

se sistema 1 non è troppo piccolo:  
 $T_2 = T_1$

Attenzione: L'energia  $E_1$  non è una quantità che noi possiamo scegliere. Noi possiamo solo cambiare la temperatura.

Probabilità di trovare l'energia  $E_1$  dato la temperatura:

$$P_{T_1}(N_1, E_1, V_1) = \frac{1}{Z_1(N_1, T_1, V_1)} \Omega_1(N_1, E_1, V_1) e^{-E_1/k_B T_1}$$

$$\text{con } Z_1(N_1, T_1, V_1) := \int_0^{\infty} dE_1 \Omega_1(N_1, E_1, V_1) e^{-E_1/k_B T_1}$$

Vantaggio: adesso possiamo togliere la  $\delta(E - H(p, q))$ :

$$Z_1(N_1, T_1, V_1) = \int_0^{\infty} dE_1 \int_{\substack{N_1 \\ \mathbb{N} \times \mathbb{R}^{3N}}} \frac{dp dq}{N_1!} \delta(H_1(p, q) - E_1) e^{-E_1/k_B T_1}$$

$$= \int_{\substack{N_1 \\ \mathbb{N} \times \mathbb{R}^{3N}}} \frac{dp dq}{N_1!} \int_0^{\infty} dE_1 \delta(H_1(p, q) - E_1) e^{-E_1/k_B T_1}$$

$$= \int_{\substack{N_1 \\ \mathbb{N} \times \mathbb{R}^{3N}}} \frac{dp dq}{N_1!} e^{-H_1(p, q)/k_B T_1}$$

Per tornare dalla probabilità di avere uno stato macroscopico con energia  $E_1$  nel sistema  $E_1$  alla probabilità di uno stato microscopico nel sistema 1: perché l'energia è fissa, dobbiamo solo dividere per  $\Omega_1(N_1, E_1, V_1)$ :

$$P_1(p, q) = \frac{P_{T_1}(N_1, E_1, V_1)}{\Omega_1(N_1, E_1, V_1)} \\ = \frac{1}{Z_1(N_1, T_1, V_1)} e^{-H_1(p, q)/k_B T_1}$$

Se pensiamo adesso solo del sistema 1 e scriviamo  $N, E, V$  invece di  $N_1, E_1, V_1 \dots$  otteniamo:

## L'insieme canonico per il sistema 1:

$$\mu_{N,T,V}^{\text{canonico}}(dp, dq) := \frac{1}{Z(N,T,V)} e^{-H(p,q)/k_B T} \frac{dp dq}{N!}$$

con la funzione di partizione

$$Z(N,T,V) := \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} \frac{dp dq}{N!} e^{-H(p,q)/k_B T}$$

Dove tutte le quantità sono le quantità del sistema piccolo. Spesso si scrive anche  $\beta = \frac{1}{k_B T}$

Concetto: Il sistema 1 può anche essere molto piccolo (per esempio un singolo atomo), ma in questo caso  $T =$  temperatura del serbatoio.

## 1.10 Applicazione: La distribuzione di Maxwell-Boltzmann e formula ipsometrica

Considerano il caso in cui il sistema 1 è piccolo: è una singola particella in un gas, con il gas avendo il ruolo del serbatoio.

$$\mu^{\text{canonico}}(dp, dq) = Z^{-1} e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + V(q) \right)} d^3 q d^3 p$$

$$p = p \in \mathbb{R}^3, \quad q = q \in \mathbb{R}^3, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

e  $V(q)$  il potenziale gravitazionale.

La distribuzione dei momenti è ottenuta integrando tutte le posizioni:

$$S(dp) = \int d^3q \mu^{\text{canonico}}(dp, q)$$

$$= \int d^3q z^{-1} e^{-\beta V(q)} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} dp^3$$

integrando una colonna  
d'aria otteniamo un  
valore fisso qua:  $C$

$$\Rightarrow S(dp) = C e^{-\beta p^2/2m} dp^3.$$

Se non ci interessa la direzione del momento  
 $p \in \mathbb{R}^3$ , ma solo la norma, calcoliamo l'integrale  
rispetto agli angoli in coordinate sferiche:

$$\omega(dp) = \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\phi C e^{-\beta \frac{|p|^2}{2m}} d|p| \underbrace{|p|^2 \sin \theta}_{\text{coordinate sferiche}}$$

su  $[0, +\infty)$

$$= 4\pi C |p|^2 e^{-\beta |p|^2/2m} d|p|.$$

(Maxwell 1860) La distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Adesso torniamo a

$$\mu^{\text{canonico}}(dp, dq) = z^{-1} e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2m} + V(q) \right)} d^3p d^3q.$$

Cerchiamo la distribuzione delle particelle rispetto  
all'energia:

$$S(dq) = \left( \int_{\mathbb{R}^3} d^3p z^{-1} e^{-\beta \frac{p^2}{2m}} \right) e^{-\beta V(q)} d^3q$$

$=: C$  (valore non interessante)

Con il campo gravitazionale  $V(q) = m g z$   
( $z =$  altezza) otteniamo:

$$g(dz) = C e^{-\beta m g z} dz.$$

La densità del gas è proporzionale alla probabilità di avere una particella a altezza  $z$ :

Per il gas ideale ricordiamo che la pressione è

$$p = T k_B \frac{N}{V} = \frac{1}{\beta} \times \text{densità}$$

Allora la pressione atmosferica a altezza  $z$  è:

$$p(z) \propto \frac{1}{\beta} e^{-\beta m g z}.$$

$$p(z) = p_0 e^{-\beta m g z} \quad (\text{Halley 1686}).$$

La formula ipsonetrica.

## 1.11 La distribuzione di Maxwell-Boltzmann generale

Consideriamo un sistema non-interagente,  
nel senso che

$$H(p, q) = \sum_{i=1}^N H^{(1)}(p_i, q_i)$$

con  $q_i \in \Lambda$ ,  $p_i \in \mathbb{R}^3$  le coordinate di una singola  
particella.

La funzione di partizione nell'insieme canonico:

$$Z(N, T, V) = \frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} dq dp e^{-\beta H(p, q)}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N!} \int_{\Lambda^N \times \mathbb{R}^{3N}} dq dp e^{-\beta \sum_{i=1}^N H^{(1)}(p_i, q_i)} \\
&= \frac{1}{N!} \int_{\Lambda} dq_1 \dots \int_{\Lambda} dq_N \int_{\mathbb{R}^3} dp_1 \dots \int_{\mathbb{R}^3} dp_N \prod_{i=1}^N e^{-\beta H^{(1)}(p_i, q_i)} \\
&= \frac{1}{N!} \prod_{i=1}^N \left( \int_{\Lambda \times \mathbb{R}^3} dq_i dp_i e^{-\beta H^{(1)}(p_i, q_i)} \right) \\
&= \frac{1}{N!} \left( Z^{(1)}(T, V) \right)^N Z^{(1)}(T, V)
\end{aligned}$$

La funzione di partizione nell'insieme canonico è fattorizzata.

Questo non succede per l'insieme microcanonico anche se il sistema è non-interagente, perché

$$E = H(p, q) = \sum_{i=1}^N H^{(1)}(p_i, q_i).$$