Data una densità di probabilità $\rho(\Gamma)$, ove Γ è un punto nello spazio delle fasi, la media dell'osservabile (funzione) $f(\Gamma)$ è

$$d\Gamma = \frac{d^{3N}q\, d^{3N}p}{h^{3N} N!}$$

$$\langle f(\Gamma)\rangle_\rho = \int d\Gamma\, f(\Gamma)\,\rho(\Gamma) \Big/ \int d\Gamma\, \rho(\Gamma)$$

Alle 3 possibili definizioni di entropia

$$S(E,N,V) = k_B \ln \Gamma(E,N,V,\Delta) \simeq k_B \ln \Sigma(E,N,V)$$
$$\simeq k_B \ln \omega(E,N,V)$$

Corrispondono le 3 funzioni di probabilità non normalizzate

A) $\rho(\Gamma) = \vartheta(E+\Delta-\mathcal{H}) - \vartheta(E-\mathcal{H}) \Rightarrow \Gamma(E,N,V,\Delta)$

B) $\rho(\Gamma) = \vartheta(E-\mathcal{H}) \Rightarrow \Sigma(E,N,V)$

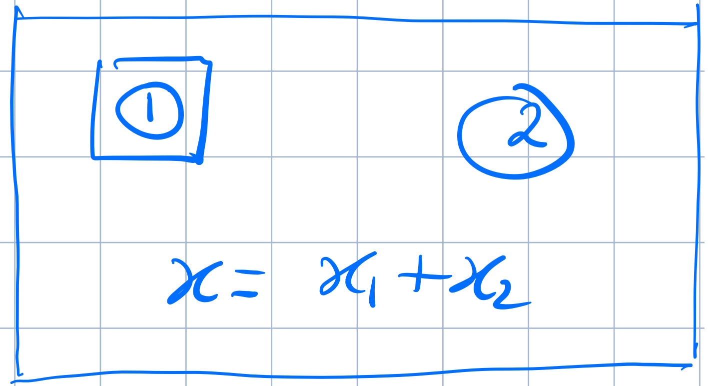
c) $\rho(\Gamma) = \delta(E-\mathcal{H}) \Rightarrow \omega(E,N,V)$

ENSEMBLE CANONICO

Derivazione dell'ensemble CANONICO dal microcanonico, con la scelta c).

c) Il contenitore ① di

volume V_1 con N_1 particelle ha pareti permeabili al solo calore e rigide



i) L'insieme di 1 e 2 costituisce un ensemble microcanonico di energia E, con $N = N_1 + N_2$ particelle e $V = V_1 + V_2$

ii) Il sistema 2 (termostato) è molto più grande del sistema 1:

$V_2 \gg V_1 \Rightarrow V \gg V_1$

$N_2 \gg N_1 \Rightarrow N \gg N_1$

All'equilibrio ci aspettiamo anche

$E_2 \gg E_1 \Rightarrow E \gg E_1 \quad (E = E_1 + E_2)$

ancorché la permeabilità al calore permetterebbe $0 \leq E_1 \leq E$

Consideriamo ora la media di una funzione su 1, con la scelta c) per $\rho(\Gamma)$

$$\langle f(\Gamma_1) \rangle = \frac{\int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \, f(\Gamma_1) \, \delta(E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2)}{\int d\Gamma_1 \int d\Gamma_2 \, \delta(E - \mathcal{H}_1 - \mathcal{H}_2)}$$

$$= \frac{\int_0^{\mathcal{E}} dE_1 \int d\Gamma_1 \, f(\Gamma_1)\, \delta(E_1 - \mathcal{H}_1) \int d\Gamma_2 \, \delta(E - E_1 - \mathcal{H}_2)}{\int_0^{\mathcal{E}} dE_1 \int d\Gamma_1 \, \delta(E_1 - \mathcal{H}_1) \int d\Gamma_2 \, \delta(E - E_1 - \mathcal{H}_2)}$$

$$\boxed{\mathcal{H}_1(N_1) \leq \tilde{E}_1(N_1);\ \tilde{\mathcal{E}} = \min[E, \tilde{E}_1]}$$

Evidentemente

$$\int d\Gamma_2 \, \delta(E - E_1 - \mathcal{H}_2(\Gamma_2)) =$$

$$= \omega(E - E_1, N_2, V_2)$$

$$= e^{\frac{1}{k_B} S(E - E_1, N_2, V_2)}$$

$$\simeq e^{\frac{1}{k_B}\left[S(E, N_2, V_2) + \frac{1}{T}(-E_1)\right]}$$

Da cui ($\beta = 1/k_B T$)

$$\langle f(\Gamma_1)\rangle = \frac{\int_0^{\mathcal{E}} dE_1 \int d\Gamma_1 \, f(\Gamma_1)\, \delta(E_1 - \mathcal{H}_1)\, e^{-\beta E_1}}{\int_0^{\mathcal{E}} dE_1 \int d\Gamma_1 \, \delta(E_1 - \mathcal{H}_1)\, e^{-\beta E_1}},$$

avendo semplificato fattori comuni a numeratore e denominatore.

Quindi

$$\langle f(\Gamma_1)\rangle = \frac{\int_{\mathcal{H}_1 < \mathcal{E}} d\Gamma_1 \, f(\Gamma_1)\, e^{-\beta \mathcal{H}_1}}{\int_{\mathcal{H}_1 < \mathcal{E}} d\Gamma_1 \, e^{-\beta \mathcal{H}_1}}.$$

Infine prendendo il limite termod. per il termostato ($E \to \infty$ e E/N, $\frac{V}{N}$ costanti) si ottiene

$$\langle f(\Gamma_1) \rangle = \frac{\int d\Gamma_1 \, e^{-\beta \mathcal{H}_1} f(\Gamma_1)}{\int d\Gamma_1 \, e^{-\beta \mathcal{H}_1}} \equiv \langle f(\Gamma_1) \rangle_c$$

ove $\langle O(\Gamma_1) \rangle_c$ indica la media canonica in un sistema con termostato a fissare la temperatura.

Nel seguito non indicheremo più il pedice 1 e semplicemente diremo di essere nell'ensemble canonico.

Notiamo che nel valor medio di una funzione i fattori di normalizzazione in $d\Gamma$ si semplificano nel rapporto e quindi

$$\langle f(\Gamma) \rangle_c = \frac{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\beta \mathcal{H}(q;p)} f(q;p)}{\int d^{3N}q \, d^{3N}p \, e^{-\beta \mathcal{H}(q;p)}}$$

Termodinamica nel canonico

Poniamo

$$e^{-\beta X(N,V,T)} = \int d\Gamma \, e^{-\beta \mathcal{H}(\Gamma)} = Q_N(V,T)$$

da cui

$$\beta X = -\ln Q_N(V,T)$$

Calcoliamo

$$\left.\frac{\partial \beta X}{\partial \beta}\right|_{N,V} = -\left.\frac{\partial Q_N}{\partial \beta}\right|_{N,V} \Big/ Q_N$$

$$= \int d\Gamma \, \mathcal{H} e^{-\beta \mathcal{H}} \Big/ \int d\Gamma \, e^{-\beta \mathcal{H}}$$

$$= \langle \mathcal{H} \rangle = E$$

D'altronde

$$E = A + TS = A - T\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_{N,V}$$

$$= A + \beta \left.\frac{\partial A}{\partial \beta}\right|_{N,V}$$

$$= \left.\frac{\partial}{\partial \beta}(\beta A)\right|_{N,V}$$

Questo risultato suggerisce come plausibile la identificazione

$$\beta X = -\ln Q_N = \beta A$$

ovvero

$$\boxed{A(N,V,T) = -k_B T \ln Q_N(V,T)}$$

Nel seguito assumeremo questa relazione come di validità generale!

Ricordiamo che avendo effettuato il limite termodinamico per il Termostato, una volta calcolata una proprietà nel canonico va effettuato il limite termodinamico

$$N, V \to \infty \;, \quad \frac{N}{V} = \rho = \text{costante}$$

ove N e V sono numero e volume dell'ensemble canonico, mentre la temperatura è fissata a T dal termostato.