

L'ipotesi ergodica:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt O(S_t(p, q)) = \int_{\mathbb{R}^{3N} \times \Lambda^N} \mu_{N, E, \Lambda}(dp, dq) O(p, q).$$

- In realtà è sufficiente aspettare un tempo non molto lungo:
 $T \sim T_{\text{relax}} \gg T_{\text{microscopico}}$
 $T_{\text{relax}} \sim C' T_{\text{collisioni}} \quad C': \text{non dipende da } N$
- il tempo di ritorno: $T_{\text{ritorno}} \gg \gg \gg T_{\text{relax}}$
 $(T_{\text{ritorno}} \sim N! T_{\text{microscopico}})$

1.4 L'insieme microcanonico

Per un parametro piccolo $\Delta > 0$ (la precisione di misurare l'energia) l'insieme microcanonico è la famiglia di misure di probabilità

$$\mu_{\Delta}^{\text{mc}}(dp dq) := \frac{1}{\mathcal{U}_{\Delta}(N, E, V)} \chi(E - \Delta \leq H(p, q) \leq E) \frac{dp dq}{N!}$$

$$\mathcal{U}_{\Delta}(N, E, V) := \int_{\mathbb{R}^{3N} \times \Lambda^N} \chi(E - \Delta \leq H(p, q) \leq E) \frac{dp dq}{N!} \quad V = |\Lambda|$$

Il fattore di normalizzazione $\mathcal{U}_{\Delta}$ viene chiamato la funzione di partizione.

L'entropia microcanonica è definita come

$$S_{\Delta}(N, E, V) := k_B \log \mathcal{U}_{\Delta}(N, E, V).$$

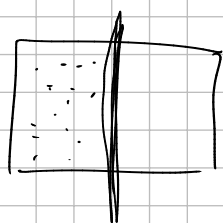
k_B è la costante di Boltzmann: $k_B = 1.38 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{K}}$.

Per decidere se un sistema "preferisce" uno stato macroscopico (N, E, V_1) o (N, E, V_2) : guardiamo $\mathcal{U}_{\Delta}$: probabilit  di trovare lo stato macroscopico per cui $\mathcal{U}(N, E, V_1) \gg \mathcal{U}(N, E, V_2)$.

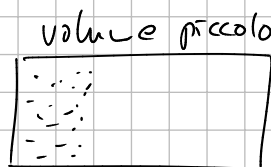


Usando l'entropia: $S(N, E, V_1) > S(N, E, V_2)$.

Esempio: Gas in una scatola

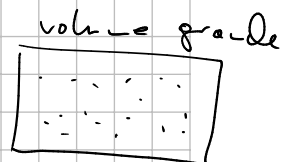


togliere
la parete



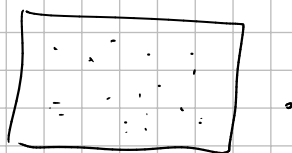
volume piccolo

o



volume grande

L'entropia ci dice:



Domanda: Perché usiamo S e non $\mathcal{S}$?

L'entropia è una quantità estensiva:

$$S(\lambda N, \lambda E, \lambda V) = \lambda S(N, E, V). \quad \forall \lambda > 0$$

1.5 Le Quantità Termodinamiche

La temperatura T è definita tramite

$$\frac{1}{T} := \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial E}$$

e la pressione p è definita tramite

$$p := T \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial V}$$

Motivazione temperatura: Consideriamo $H(p, q) = K(p) + U(q)$,

$$\text{con } K(p) = \sum_{i=1}^N |p_i|^2 = |p|^2.$$

$$\mathcal{S}(N, E, V) \propto \int \chi(E - \Delta \leq K(p) + U(q) \leq E) \frac{dp dq}{N!}$$

$$= \frac{1}{N!} \int_{\Delta^N} dq \int_{E - U(q) - \Delta}^{E - U(q)} dp \, 3N p^{3N-1} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)}$$

Coordinate
ipersferiche

$$= \frac{1}{N!} \int_{\Delta^N} dq \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} 3N \int_{\sqrt{E - U(q) - \Delta}}^{\sqrt{E - U(q)}} dp \, p^{3N-1}$$

$$= \frac{1}{N!} \int_{\Delta^N} dq \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} 3N \frac{1}{3N} p^{3N} \Big|_{\sqrt{E - U(q) - \Delta}}^{\sqrt{E - U(q)}}$$

La funzione Γ :

$$\Gamma(z) := \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$$

$$\Gamma(z+1) = z \Gamma(z)$$

$$\Gamma(1) = 1$$

$$\Rightarrow \Gamma(n+1) = n!$$

$$= \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \left((E - U(\mathbf{q}))^{3N/2} - (E - U(\mathbf{q}) - \Delta)^{3N/2} \right).$$

Come sappiamo dalla termodinamica: la temperatura è una misura per l'energia cinetica media delle particelle del gas.

$$\text{Oppure: } \langle K(\mathbf{p})^{-1} \rangle = \frac{1}{\mathcal{L}(N, E, V)} \int \underbrace{K(\mathbf{p})^{-1} \chi(E - \Delta \leq K(\mathbf{p}) + U(\mathbf{q}) \leq E)}_{= |\mathbf{p}|^{-2}} \frac{d\mathbf{p} d\mathbf{q}}{N!}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{L}(N, E, V)} \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} 3N \int_{\sqrt{E - U(\mathbf{q}) - \Delta}}^{\sqrt{E - U(\mathbf{q})}} d\mathbf{p} \frac{1}{p^2}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{L}(N, E, V)} \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{3N-2} \left((E - U(\mathbf{q}))^{\frac{3N}{2}-1} - (E - U(\mathbf{q}) - \Delta)^{\frac{3N}{2}-1} \right)$$

La derivata dell'entropia:

$$\partial_E \mathcal{L}(N, E, V) = \partial_E \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \left((E - U(\mathbf{q}))^{3N/2} - (E - U(\mathbf{q}) - \Delta)^{3N/2} \right)$$

$$= \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2} \left((E - U(\mathbf{q}))^{\frac{3N}{2}-1} - (E - U(\mathbf{q}) - \Delta)^{\frac{3N}{2}-1} \right)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}(N, E, V)}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} k_B \log \mathcal{L}(N, E, V)$$

$$= k_B \frac{1}{\mathcal{L}(N, E, V)} \frac{\partial}{\partial E} \mathcal{L}(N, E, V)$$

$$= \frac{k_B}{\mathcal{L}(N, E, V)} \frac{1}{N!} \int_{\Omega^N} d\mathbf{q} \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \frac{3N}{2} \left((E - U(\mathbf{q}))^{\frac{3N}{2}-1} - (E - U(\mathbf{q}) - \Delta)^{\frac{3N}{2}-1} \right)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{\partial \mathcal{L}(N, E, V)}{\partial E} = k_B \left(\frac{3}{2} N - 1 \right) \overset{NN^{-1}}{\langle K(\mathbf{p})^{-1} \rangle}$$

$$\Rightarrow T = \frac{1}{k_B} \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{N} \right)^{-1} \frac{\langle K(\mathbf{p})^{-1} \rangle^{-1}}{N}$$

Se penso di $\langle K(\mathbf{p})^{-1} \rangle^{-1}$ come energia cinetica per particelle (chiamato $\bar{k}$)^N otteniamo

$$\boxed{T = \frac{1}{k_B} \frac{2}{3} \bar{k}} \quad (N \rightarrow \infty)$$

- In particolare:
- $T \propto k$: la temperatura è proporzionale all'energia cinetica media per particella
 - la costante k_B : la relazione tra le scale di temperatura e energia
 - $\frac{2}{3}$ per il confronto con la termodinamica
 - 3: la dimensione dello spazio.

Attenzione: $\langle K(p)^{-1} \rangle^{-1} \neq \langle K(p) \rangle$.

Ma se la misura di probabilità ha una forte preferenza per un valore di $K(p)$, è vero:

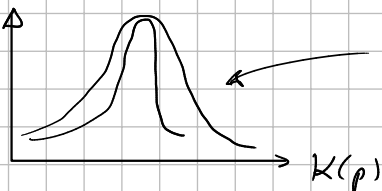
$$\left(\int \frac{1}{p^2} \delta_{p_0}(p) dp \right)^{-1} = \left(\frac{1}{p_0^2} \right)^{-1} = p_0^2$$

e la vera media:

$$\int p^2 \delta_{p_0}(p) dp = p_0^2.$$

Questo è vero solo per una misura di probabilità vicino a una distribuzione δ .

Tutte le configurazioni (p, φ) hanno la stessa probabilità. Ma questo non è un problema perché partiamo già dalla distribuzione di valori di $K(p)$:

tipicamente  $\sim$ "Maxwell-Boltzmann"

1.6 Il gas ideale

Consideriamo $H(p, \varphi) = K(p)$, senza interazione: $U(\varphi) = 0$.

Come prima

$$\Omega_\Delta(N, E, V) = \frac{1}{N!} \underbrace{\int_{\Delta^N} d\varphi}_{|\Delta|^N = V^N} \frac{\pi^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} (E^{3N/2} - (E - \Delta)^{3N/2})$$

$$= \frac{1}{N!} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \left(E^{3N/2} - \underbrace{(E-\Delta)^{3N/2}}_{E^{3N/2} - \Delta \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1} + O(\Delta^2 E^{\frac{3N}{2}-2}) + O(\Delta^3 E^{\frac{3N}{2}-3})} \right)$$

$$\approx \frac{1}{N!} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2}+1)} \Delta \cdot \frac{3N}{2} E^{\frac{3N}{2}-1}$$

$$= \frac{1}{N!} V^N \frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \Delta E^{\frac{3N}{2}-1}$$

$\Gamma(\frac{3N}{2}+1) = \frac{3N}{2} \Gamma(\frac{3N}{2})$

L'entropia: $S(N, E, V) = k_B \log \left(\frac{\pi^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})} \right) + k_B N \log V$

$$+ k_B \left(\frac{3N}{2} \right) \log E - k_B \log N!$$

$$+ k_B \log \Delta$$

formula di Stirling: $\log N! = N \log N$

$$= k_B N \log \left(\pi^{3/2} \frac{V}{N} \frac{E^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}} \right)$$

La temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = k_B N \frac{1}{\pi^{3/2} \frac{V}{N} \frac{E^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}}} \cdot \frac{3}{2} \pi^{3/2} \frac{V}{N} \frac{E^{1/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}} = k_B N \frac{1}{E} \frac{3}{2}$$

$$\Rightarrow T = \frac{2}{3 k_B} \left(\frac{E}{N} \right)$$

energia media
di una particella

La pressione:

Ricordiamo: $p = T \frac{\partial S(N, E, V)}{\partial V}$

Per il gas ideale:

$$p = T \frac{\partial}{\partial V} k_B N \log \left(\pi^{3/2} \frac{V}{N} \frac{E^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}} \right)$$

$$= T k_B N \frac{1}{\pi^{3/2} \frac{V}{N} \frac{E^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}}} \cdot \pi^{3/2} \frac{1}{N} \frac{E^{3/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2})^{1/N}}$$

$$= T k_B N / V$$

Questa è esattamente l'equazione di stato del gas

ideale :

$$pV = Nk_B T \quad (\text{Clapeyron 1834}).$$