

Insieme microcanonico

*sistema isolato
(non scambiare né
né energia né
né materia)*

Da Wikipedia, l'enciclopedia libera.

In meccanica statistica, l'**insieme microcanonico** è un insieme statistico che descrive i sistemi isolati, cioè quei sistemi che hanno un valore definito di energia e numero di particelle. Esso si basa sul **postulato dell'uguale probabilità a priori** (ipotesi ergodica): quando un sistema isolato è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere qualunque tra quelli che soddisfanno le condizioni macroscopiche del sistema, ognuno con la stessa probabilità.

In pratica ciò che è utile in meccanica statistica, non è accettare lo stato per ogni istante, ma solo le sue proprietà macroscopiche; inoltre non è utile (oltre che possibile) risolvere le equazioni hamiltoniane delle N particelle che compongono il nostro sistema. L'ensemble microcanonico permette di correlare la termodinamica alle proprietà statistiche microscopiche di un corpo. Per fare ciò, si considera un sistema chiuso di N particelle e volume V, che ha energia ben definita e costante E. L'energia è compresa tra E e E + ΔE, dove ΔE ≪ E, dal momento che non può essere definita con esattezza.

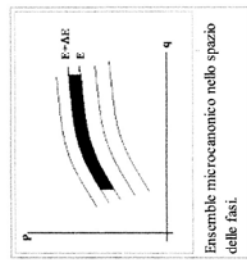
Indice

- 1 Descrizione nello spazio delle fasi
- 2 Conteggio del numero dei microstati
- 3 Entropia e ensemble microcanonico
- 4 Deduzione della termodinamica
- 5 Ensemble microcanonico in meccanica statistica quantistica
- 6 Voci correlate
- 7 Bibliografia

Descrizione nello spazio delle fasi

Si considera lo spazio delle fasi come lo spazio 6N-dimensionale, i cui assi sono tutte le 3N coordinate e i 3N impulsi coniugati; ogni punto dello spazio delle fasi rappresenta uno stato del sistema in questione. Col passare del tempo il punto rappresentativo del sistema si muove nello spazio delle fasi e descrive una traiettoria, passando per un numero praticamente infinito di stati; questa traiettoria giace su una superficie (o meglio un'ipersuperficie) che è la superficie identificata dall'energia E = H(p, q), dove H è l'Hamiltoniano del sistema.

Assegnando quindi E ed E + ΔE, assegniamo due superfici molto vicine nello spazio delle fasi, sulle quali il nostro sistema descrive una traiettoria. È da notare che le condizioni fissate di energia sono soddisfatte da un numero infinito di stati compatibili con essi; questo significa che possiamo pensare di rappresentare il sistema come un'infinità di copie identiche del sistema ad un certo istante, ognuna delle quali è uno stato compatibile con le condizioni macroscopiche imposte al sistema: questo è quello che si intende per **ensemble di Gibbs**. Esso è rappresentato da un insieme di punti nello spazio delle fasi caratterizzato da una funzione densità ρ(q, p, t) definita in modo che:



$$\rho(q, p, t) d^{3N}q d^{3N}p$$

rappresenti il numero dei punti rappresentativi del sistema contenuti nel volume infinitesimo dello spazio delle fasi $d^{3N}q d^{3N}p$ all'istante t. Come sappiamo dal teorema di Liouville tale densità si deforma nello spazio delle fasi, mantenendo il suo volume, cioè segue un'equazione di continuità di tipo idrodinamico.

Seguendo il postulato dell'uguale probabilità a priori, si evince che la funzione densità classica deve essere del tipo:

$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost} & \text{per } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta E \\ 0 & \text{altrove} \end{cases}$$

Un altro modo di scrivere in modo generale, la densità di distribuzione microcanonica è:

$$\rho(p, q) = C \cdot \delta(E - H)$$

facendo intervenire la funzione delta di Dirac, vediamo che questa densità è diversa da zero solo in prossimità dell'energia H assegnata e zero altrove. Tale funzione densità deve essere normalizzata:

$$\int d^{3N}p d^{3N}q \rho(p, q) = C \int_{E \leq H \leq E + \Delta E} d^{3N}q d^{3N}p = 1$$

La conoscenza della funzione densità permette di ricavare tutte le informazioni macroscopiche del sistema. Definiamo Γ(E) (vedi figura): il volume dello spazio delle fasi occupato dall'ensemble microcanonico come:

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

oppure definiamo Σ(E) come il volume dello spazio delle fasi al di sotto della superficie di energia E come:

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

e quindi:

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

oppure ancora definiamo la densità degli stati con energia E:

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

in modo che:

$$\Gamma(E) = \omega(E) \cdot \Delta E$$

Allora l'entropia S di un sistema in equilibrio termodinamico si definisce come:

$$S(E, V) = k_B \cdot \log \Gamma(E)$$

Insieme canonico

Sistema chiuso (scambiare energia ma non materia)

Da Wikipedia, l'enciclopedia libera.

In meccanica statistica, l'**insieme canonico** è un insieme statistico che rappresenta una misura di probabilità degli stati microscopici del sistema. Si tratta di un sistema chiuso in equilibrio termico con una grande sorgente di calore, detta anche bagno di calore o termostato. Talvolta lo si indica come insieme NVT: il numero di particelle (N), il volume (V), e la temperatura (T) sono costanti del sistema. La funzione di distribuzione per gli stati di un sistema è data dalla distribuzione di Boltzmann. Una generalizzazione di questo è l'insieme gran canonico, in cui i sistemi si dividono le particelle come pure l'energia; al contrario, nell'insieme microcanonico l'energia di ciascun sistema individuale è fissa.

In alcune derivazioni, il bagno di calore si considera comprendente un gran numero di copie del sistema originale, vagamente accoppiate all'originale e tra di loro, così da dividere la stessa energia totale - questo rende il loro combinarsi descrivibile dalle statistiche di un insieme microcanonico.

Indice

- 1 Derivazione
 - 1.1 Normalizzazione e funzione di partizione
 - 2 Conteggio degli stati
 - 2.1 Note sulla derivazione
 - 3 Deduzione della termodinamica
 - 4 Fluttuazioni di energia
 - 5 Sistemi meccanici quantistici
 - 6 Bibliografia
 - 7 Voci correlate

Derivazione

Definendo come segue:

- S - il sistema di interesse
- S' - la sorgente di calore dove si trova S; S e S' è piccolo in confronto a S'
- S* - il sistema costituito dall'unione di S e S'
- m - un indice variabile che identifica tutti gli stati di energia del sistema
- E_m - l'energia dello stato corrispondente all'indice m per il sistema S
- E' - l'energia associata al bagno di calore
- E* - l'energia associata a S*

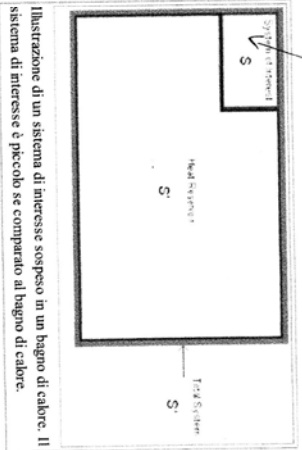


Illustrazione di un sistema di interesse sospeso in un bagno di calore. Il sistema di interesse è piccolo se comparato al bagno di calore.

- $\Gamma^*(E)$ - denota il numero di microstati disponibili ad una particolare energia per la sorgente di calore. Per esempio, $\Omega(E)$ denota il numero di microstati disponibili per la sorgente quando S ha energia E.

Si suppone che il sistema S e la sorgente S' siano in equilibrio termico. Lo scopo è calcolare la probabilità ω_m che S sia in un particolare stato di energia E_m .

Strutture queste definizioni, l'energia totale del sistema S* è data da

$$E^* = E' + E_m$$

Si noti che E^* è costante, dal momento che il sistema combinato S* è supposto essere isolato. Si supponga che S sia in un microstato indicizzato da m.

Probabilmente il passo chiave della derivazione è che la probabilità che S sia all' m-esimo stato, ω_m , è proporzionale al numero corrispondente di microstati disponibili per la sorgente quando S è allo stato m-esimo. Pertanto,

$$\omega_m = C' \Gamma'(E')$$

per alcune costanti C'. Usando il logaritmo si ha

$$\ln \omega_m = \ln C' + \ln \Gamma'(E') = \ln C' + \ln \Gamma'(E^* - E_m)$$

Dal momento che E_m è piccolo in confronto a E^* , può essere eseguito uno sviluppo in serie di Taylor; un' approssimazione corretta può essere ottenuta prendendone i primi due termini:

$$\ln \Gamma'(E') = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(E^* - E_m)^k}{k!} \frac{d^k \ln \Gamma'(E^*)}{dE'^k} \approx \ln \Gamma'(E^*) - \frac{d}{dE'} \ln \Gamma'(E^*) E_m$$

La seguente quantità è una costante che è solitamente indicata come β , conosciuta come **beta termodinamica**.

$$\beta = \frac{d}{dE'} \ln \Gamma'(E^*) = \frac{d}{dE'} \ln \Gamma'(E') \Big|_{E'=E^*} = \frac{1}{kT}$$

Infine,

$$\ln \omega_m = \ln C' + \ln \Gamma'(E^*) - \beta E_m.$$

Rendendolo esponenziale questa espressione dà

$$\omega_m = C' \Gamma'(E^*) e^{-\beta E_m}$$

Il fattore davanti all'esponenziale può essere trattato come una costante di normalizzazione C, dove

$$C = C' \Gamma'(E^*).$$

Da questo si ricava la distribuzione canonica:

$$\omega_m = C e^{-\beta E_m}.$$

Normalizzazione e funzione di partizione

Insieme gran canonico

Da Wikipedia, l'enciclopedia libera.

In meccanica statistica, l'**insieme gran canonico** è un insieme statistico, ideato da Josiah Willard Gibbs, così una raccolta di sistemi canonici, tutti egualmente compatibili con le condizioni macroscopiche del sistema, ciascuno dei quali è in equilibrio termico con una sorgente esterna (detti spazio canonico) con la quale può scambiare energia e particelle (definiti per questo anche "sistemi") in un dato stato microscopico. Insieme gran canonico è l'insieme di tutti i possibili stati microscopici di un dato numero di particelle, nell'insieme grand canonico invece si considerano sia le fluttuazioni di energia che del numero delle particelle.

Indice

- Aspetti generali
- Metodo dei numeri di occupazione
- Lavoro di partizione gran canonico
- Insediamento gran canonico
- Insediamento alternativo
- Voci correlate

Aspetti generali

L'insieme delle coordinate generalizzate con cui descriviamo il moto delle particelle che compongono il sistema, può essere descritto nello spazio delle fasi in questo modo: tutti gli stati che compongono il sistema sono rappresentati da punti dello spazio delle fasi e viceversa. Si definisce *densità di punti* nello spazio delle fasi $\rho(q, p; T)$ la densità dei punti rappresentativi del sistema di N particelle, volume V e temperatura T .

Consideriamo un sottosistema di interesse (vedi figura) S_1 immerso in un serbatoio termico S_2 e supponiamo che nel sistema S_1 vi siano N_1 particelle, allora in V_1 si saranno $N_2 = N - N_1$ particelle, cioè:

$$N_1 \ll N_2$$

e

$$V_1 \ll V_2$$

Trascurando le interazioni tra particelle (comeque piccole) possiamo scrivere l'hamiltoniana del sistema totale come:

$$H(q, p; T) = H_1(p_1, q_1; N_1) + H_2(p_2, q_2; N - N_1)$$

Alora si volere nello spazio delle fasi:

$$\Gamma = \Gamma(V_1, N_1) + \Gamma(V_2, N - N_1)$$

Utilizziamo la funzione di partizione defrasione canonica:

$$Z = \sum_{N_1=0}^N Z(T, V_1, N_1) \cdot Z(T, V_2, N - N_1)$$

Scogliamo la normalizzazione della funzione di partizione in modo che:

$$\frac{Z(N_1)Z(N - N_1)}{Z} = 1$$

Calcoliamo la probabilita di trovare N_1 particelle in V_1 :

$$P(N_1) = \frac{Z(N_1)Z(N - N_1)}{Z} = \frac{Z(N_1)}{Z} \cdot \frac{\int d\Gamma^{(N-N_1)} e^{-\beta H_2(N-N_1)}}{\int d\Gamma^{(N)} e^{-\beta H_2(N)}} = \frac{\int d\Gamma^{(N_1)} p_1^{N_1} q_1^{N_1} e^{-\beta H_1(N_1)} \cdot \int d\Gamma^{(N-N_1)} p_2^{N-N_1} q_2^{N-N_1} e^{-\beta H_2(N-N_1)}}{\int d\Gamma^{(N)} p^{N_1} q^{N_1} e^{-\beta H(N_1, N-N_1)}}$$

quindi insiego solo in q_1, p_1 :

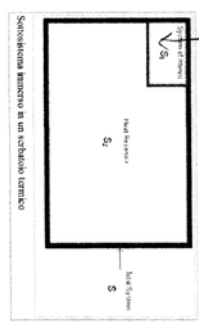
$$\rho = e^{-\beta H} \frac{Z(N - N_1)}{Z}$$

Dal momento che

$$F = -kT \log Z \Rightarrow Z = e^{-\beta F}$$

risultano:

in figura sopra e portate alle gran canonico sistema de noubria col formalismo



$$\rho = e^{-\beta H_1 - \beta(T, V_1, N_1) - \beta(T, V_2, N - N_1)}$$

Espressione in primo ordine: $F(T, V_1, N - N_1)$

$$F(T, V_1, N - N_1) \approx F(T, V_2, N_1) + \left(\frac{\partial F}{\partial V_2} (V_2 - V_1) + \frac{\partial F}{\partial N_2} (N_2 - N_1) \right) = F(T, V_2, N_2) - \frac{\partial F}{\partial V_2} V_1 - \frac{\partial F}{\partial N_2} N_1$$

Scrive $V_2 \approx V$ e $N_2 \approx N$ si ha:

$$F(T, V_1, N_1) \approx F(T, V, N) + P_1 V_1 - \mu N_1$$

dove si sono usate le relazioni di Maxwell per la pressione e per il potenziale chimico:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} = -P_2 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = \mu$$

Scrivendo otteniamo:

$$\rho = e^{-\beta H_1 - \beta(F(T, V, N) + P_1 V_1 - \mu N_1) - \beta(T, V_2, N - N_1)} = e^{-\beta H_1 - \beta P_1 V_1 + \beta \mu N_1}$$

Metodo dei numeri di occupazione

Definiamo la distribuzione grand canonica con la forma definita. Consideriamo N sistemi identici per dati T, V, μ . Diciamo lo spazio delle fasi del sistema in cui $\Delta \Gamma_{i, N}$ di uguale grandezza, dove l'indice indica la numerazione della cella ed N è il numero di particelle presenti. Vogliamo calcolare la distribuzione più probabile $\{n_{i, N}\}$ dei numeri di occupazione. I numeri di occupazione hanno tra loro vincoli:

$$\sum_{i=1}^N n_{i, N} = N$$

il numero totale di sistemi nell'insieme.

$$\sum_{i=1}^N E_i \cdot n_{i, N} = N \cdot \langle E \rangle = E$$

dove $\langle E \rangle$ è l'energia media per cella. U l'energia media del sistema all'equilibrio.

$$\sum_{i=1}^N N \cdot n_{i, N} = N \cdot \langle N \rangle$$

il numero di particelle per cella non è fisso, ma all'equilibrio assume un valore medio. In base a quanto sappiamo dall'insieme microscopico il numero totale di distribuzioni è:

$$W \{n_{i, N}\} = N! \prod_{i=1}^N \frac{(n_{i, N})^{n_{i, N}}}{n_{i, N}!}$$

dove ancora $n_{i, N}$ è la probabilita elementare di trovare un microstato nella cella $\Delta \Gamma_{i, N}$ con $n_{i, N}$ di particelle. La distribuzione più probabile è cercata massimizzando il logaritmo della precedente, con i vincoli di cui sopra:

$$\delta \ln W \{n_{i, N}\} = - \sum_{i=1}^N \ln n_{i, N} - \ln n_{i, N}! \delta n_{i, N} = 0$$

dove:

$$\lambda \sum_{i=1}^N \delta n_{i, N} = 0$$

$$-\beta \sum_{i=1}^N E_i \delta n_{i, N} = 0$$

$$\alpha \sum_{i=1}^N N \delta n_{i, N} = 0$$

Usando queste abbiamo:

$$\sum_{i=1}^N \lambda \cdot N (\ln n_{i, N} - \ln n_{i, N} - \lambda + \beta E_i - \alpha) \delta n_{i, N} = 0$$

In definitiva essendo λ, β, α indipendenti affinché l'equazione sopra sia valida è necessario che:

$$\ln n_{i, N} - \ln n_{i, N} - \lambda + \beta E_i - \alpha = 0$$

dalla quale si ricava:

$$n_{i, N} = \omega_{i, N} e^{-\lambda - \beta E_i + \alpha N}$$