

Entropia nell'insieme canonico/grosso

inizia a considerare l'espressione

$$\text{tr } p \ln p$$

classico $\text{tr} = \int \frac{d^3p d^3q}{h^{3N} N!} \quad (III)$

quantum $\text{tr} = \sum_{\text{stati}} \quad (III)$

e considero l'insieme canonico

$$\text{tr } p \ln p = \text{tr} \frac{e^{-\beta H}}{Z} (-\beta H - \ln Z) = -\beta \langle H \rangle - \underbrace{\ln Z}_{+ \beta F}$$

$$\text{tr } p \ln p = \beta(F - U) = -k_B^{-1} S$$

$S = -k_B \text{tr } p \ln p$

formula generale

nell'insieme g. canonico altrettanto

$$\text{tr } p \ln p = \beta(\Omega - U + \mu N) = -k_B^{-1} S \text{ dove } \Omega \text{ è la traccia}$$

ma anche nell'insieme microcanonico p è costante

sugli stati ove esse è $\neq 0$ e vale $\frac{1}{Z_{\text{micro}}}$ per cui

$$p = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{micro}}} & \text{se } E \leq H \leq E \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

$$\text{tr } p \ln p = \ln\left(\frac{1}{Z_{\text{micro}}}\right) \left(\text{tr } p\right)^{-1} = \ln\left(\frac{1}{Z_{\text{micro}}}\right) \quad S = -k_B \text{tr } p \ln p$$

$$\text{tr } p \ln p = \ln Z_{\text{micro}}^{-1} \quad \text{tr } p = \ln Z_{\text{micro}}^{-1}$$

Metodo della distribuzione più probabile (Maximum Entropy)

la distribuzione d'equilibrio la otterremo
da un **principio variazionale** dove
minimizzare un funzionale + vincoli

I vincoli li dividiamo in 2 gruppi

- le normali trasdurre
- altri vincoli che dipendono dal sistema
che considero (isolato, chiuso aperto)

SISTEMA ISOLATO

minimizzare l'entropia considerando solo
(Maximum Entropy) - All'equilibrio

$$S = -k_B \operatorname{tr} \rho \ln \rho$$

adesso considero il Funzionale

$$\begin{cases} \Psi[\rho] = \operatorname{tr} \rho \ln \rho \\ \operatorname{tr} \rho = 1 \quad \text{vincolo} \end{cases}$$

dunque devo minimizzare

$$\Psi[\rho] + \alpha \operatorname{tr} \rho \quad \text{Moltiplicatore di Lagrange} \quad \text{ed imporre } \delta \Psi[\rho] + \alpha \delta \operatorname{tr} \rho = 0$$

$$\Psi[\rho + \delta \rho] - \Psi[\rho] = \delta \Psi$$

$$\operatorname{tr}(\rho + \delta \rho) - \operatorname{tr} \rho = \delta \operatorname{tr} \rho$$

$$\begin{aligned}\Psi[p+\delta p] &= \text{tr}(p+\delta p) \ln(p+\delta p) = \\ &= \underbrace{\text{tr } p \ln(p+\delta p)}_{(a)} + \underbrace{\text{tr } \delta p \ln(p+\delta p)}_{(b)}\end{aligned}$$

nel secondo passo considero il solito tracciato $\int$ perché
per cui

$$\text{tr } \delta p \ln(p+\delta p) = \text{tr } \delta p \ln p$$

le 1° pro è + bastarda ma posso dimostrare
che

$$\text{tr } p \ln(p+\delta p) = \text{tr } p \ln p + \text{tr } \cancel{p} \frac{1}{\cancel{p}} \delta p$$

(solo all'interno di una traccia)

Dunque

$$\delta \Psi + \alpha \delta \text{tr } p = \text{tr } \delta p + \text{tr } \delta p \ln p + \alpha \text{tr } \delta p$$

uguagliando a zero ho

$$\text{tr } \delta p [1 + \alpha + \ln p] = 0 \quad \forall \delta p$$

e quindi nel minimo $\bar{p}$

$$\ln \bar{p} + 1 + \alpha = 0 \quad \text{per cui } \bar{p} \text{ è una costante } \times \cancel{1}$$

(quantistica com. $\ln \bar{p} = -(1+\alpha)1$)
inoltre

$$\text{tr } \bar{p} [1 + \alpha + \ln \bar{p}] = 0 \quad \text{ed anche } \text{tr } \bar{p} = 1$$

$$1 + \alpha + \Psi[\bar{p}] = 0 \quad \text{che detiene il min di } \Psi \text{ quando } \alpha$$

la condizione di minimo si ha quando

$$\ln \bar{p} - \psi[\bar{p}] = 0 \quad \bar{p} = e^{\psi[\bar{p}]} = \text{costante}$$

l'entropia è quindi $S' = -k_B \psi[\bar{p}]$

Ma come $\bar{p}$ è costante sulla superficie di E costante e vale

$$\bar{p} = \begin{cases} \frac{1}{Z_{\text{macro}}} & \text{se } E - \Delta < H < E \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

$$\text{abbiamo } \boxed{Z_{\text{macro}} = e^{-\psi[\bar{p}]} = e^{S/k}}$$

Sistema chiuso

devono normalizzare

$\text{tr} p \ln p$ con i vincoli

$$\begin{cases} \text{tr} p = 1 \leftarrow \text{normalizzazione} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{tr} p H = U \leftarrow \text{energia media} \end{cases} \quad \text{(energia determinata in media)}$$

dunque minimizzare

$$\text{tr} p \ln p + \alpha \text{tr} p + \beta \text{tr} p H$$

e chiamare non a caso includendo tutti i vincoli - la normalizzazione nella def. del funzionale

$$\beta \psi[\bar{p}] = \underbrace{\beta \text{tr} p H}_{\beta U} + \underbrace{\text{tr} p \ln p}_{-\beta T S} \quad \text{dove}$$

$$\delta \text{tr} p \ln p + \alpha \delta \text{tr} p + \beta \delta \text{tr} p H = 0$$

$$\text{tr} \delta p [\ln p + 1 + \alpha + \beta H] = 0 \quad \forall \delta p$$

$$\ln \bar{p} = -(1+\alpha) - \beta H \rightarrow \bar{p} = \underbrace{(\text{const})}_{e^{-(1+\alpha)}} e^{-\beta H}$$

mande

$$\text{tr} \bar{p} [\ln \bar{p} + 1 + \alpha + \beta H] = 0$$

$$\beta \psi[\bar{p}] = -(1+\alpha)$$

e quando

$$\boxed{\bar{p} = e^{\beta \psi[\bar{p}]} e^{-\beta H}}$$

$$\text{tr} \bar{p} = 1 \Rightarrow e^{\beta \psi[\bar{p}]} \text{tr} e^{-\beta H} = 1$$

$$\boxed{\psi[\bar{p}] = -\frac{1}{\beta} \ln \text{tr} e^{-\beta H}}$$

energia livre

$$\boxed{\text{Sistema aberto}}$$

minimizar

$$\text{tr} p \ln p$$

$$\text{tr} p = 1$$

$$\text{tr} p H = U$$

$$\text{tr} p N = \langle N \rangle$$

quando

derivadas das variáveis
multiplicadas de Lagrange

$$\underbrace{\text{tr} p \ln p + \alpha \text{tr} p + \beta \text{tr} p H - \mu \text{tr} p N}_{\beta \psi}$$

$$\beta\Phi = \underbrace{\text{tr} p \ln p}_{-k_B S} + \underbrace{\beta \text{tr} p H}_{\beta U} - \underbrace{\mu \text{tr} p N}_{\mu N}$$

anello generato da

$$\bar{p} = e^{\beta\Phi[\bar{p}]} e^{-\beta(H-\mu N)}$$

in tutte queste formule devo prestare attenzione
che le quantità termodinamiche

entropia $S = -k_B \text{tr} \bar{p} \ln \bar{p}$

energia libera $F = \Phi[\bar{p}]$ (sist chiusi)

gran potenziale $\Omega = \Phi[\bar{p}]$ (sist aperti)

Sono ottenute dal funzionale valutandolo
nel minimo $p = \bar{p}$. Che sia un minimo

si vede valutando la variazione seconda di

$\text{tr} p \ln p$ $\bar{p}$ è il minimo di $\Phi(p)$

$$\text{tr} p \ln p = \text{tr} \bar{p} \ln \bar{p} + \text{tr} \delta p (\ln \bar{p} + 1) +$$

$$+ \text{tr} \delta p^2 \left(\frac{1}{\bar{p}} \right) + \mathcal{O}(\delta p^2)$$

operatore positivo

la dove si ha stato in MQ