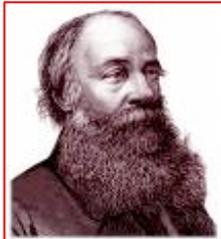


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

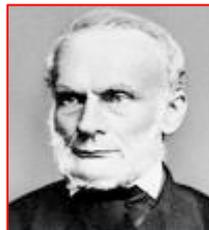
Introduzione alla Meccanica Statistica



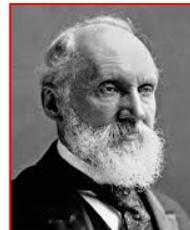
S.Carnot



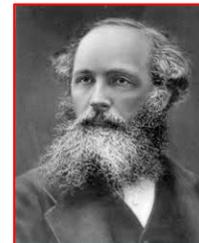
J.Joule



R.Clausius



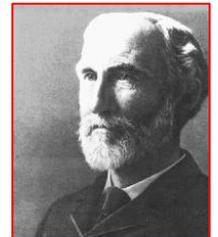
L.Kelvin



J.C.Maxwell



L.Boltzmann



J.W.Gibbs



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

La Teoria Cinetica Classica secondo Boltzmann

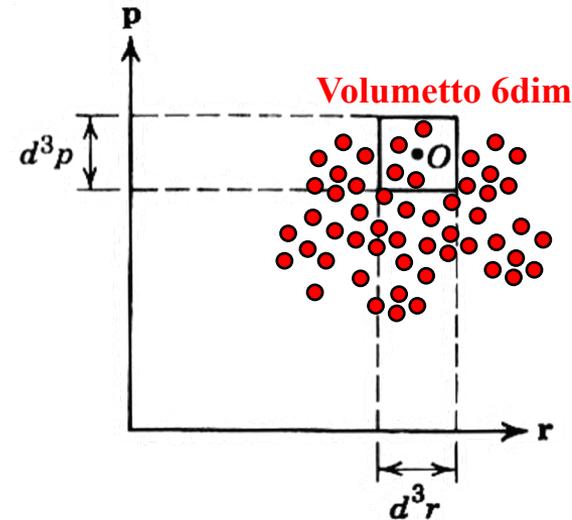
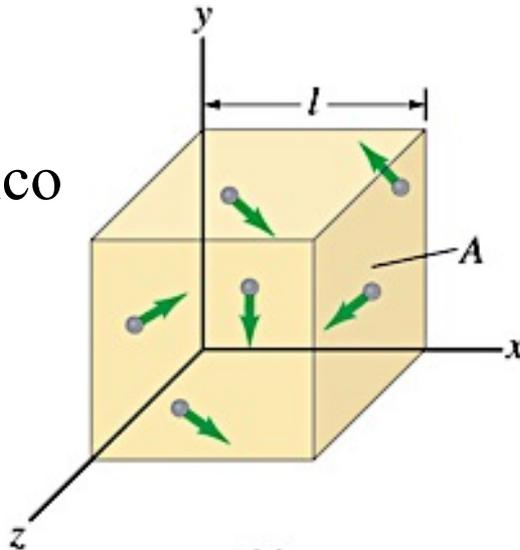
Funzione di distribuzione:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p$$

Numero di molecole che, al tempo t ,
si trovano nel volumetto $d^3r d^3p$,
centrato in $O \cong (\mathbf{r}, \mathbf{p})$

Lo scopo della teoria cinetica è quello di trovare la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ per una data forma di interazione molecolare. La forma che assume $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ nel limite $t \rightarrow \infty$ conterrà tutte le proprietà di equilibrio del sistema. L'obiettivo della teoria cinetica include quindi la deduzione della termodinamica di un gas diluito.

N molecole
nello
Spazio fisico
3D



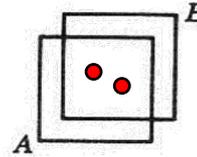
N punti
nello
Spazio μ
6D



Ludwig Boltzmann
(1844-1906)

Collisioni binarie: l'ipotesi del Caos Molecolare

$$\{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2\} \rightarrow \{\mathbf{p}'_1, \mathbf{p}'_2\}$$



$$\text{Termine collisionale} \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \overline{R} - R = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (F_{1'2'} - F_{12}) \quad (3.31)$$

guadagno netto delta di Dirac 4D funzione di correlazione a due particelle
matrice di transizione

L'espressione che abbiamo ottenuto è esatta per un gas sufficientemente diluito, ma essa contiene la funzione di correlazione F che non conosciamo.

Ora introduciamo l'assunzione cruciale

$$F(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, t) \approx f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_1, t) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}_2, t) \quad (3.33)$$

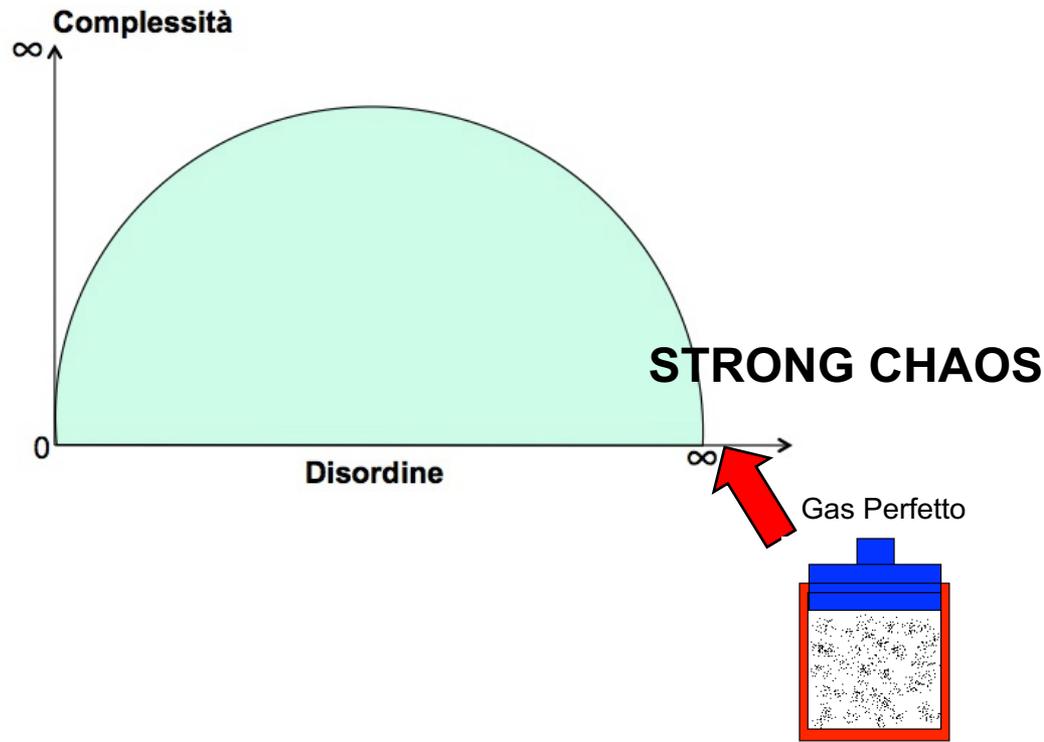
Questo ci dice che gli impulsi di due particelle nell'elemento di volume $d^3 r$ sono scorrelati, in tal modo la probabilità di trovarli simultaneamente è uguale al prodotto delle probabilità di trovarli singolarmente. Questa è conosciuta come l'“assunzione del caos molecolare”. Essa è necessaria al fine di ottenere un'equazione in forma chiusa per la funzione di distribuzione, ma a questo stadio, non vi è per essa altra giustificazione.

L'Equazione del Trasporto di Boltzmann

Fattorizzazione!

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \nabla_r + \mathbf{F} \cdot \nabla_{p_1} \right) f_1 = \int d^3 p_2 d^3 p'_1 d^3 p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1)$$

Descrive la **variazione temporale e spaziale della funzione di distribuzione di Boltzmann** per un insieme di punti nello spazio di fase a particella singola.



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs

Il Teorema H: verso la distribuzione all'equilibrio...

Per dimostrare la necessità della (4.2), seguendo Boltzmann, definiamo il funzionale



$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.3)$$

dove $f(\mathbf{p}, t)$ è la funzione di distribuzione al tempo t . Essa soddisfa la

$$\frac{\partial f(p_1, t)}{\partial t} = \int d^3p_2 d^3p'_1 d^3p'_2 \delta^4(P_f - P_i) |T_{fi}|^2 (f'_2 f'_1 - f_2 f_1) \quad (4.4)$$

...ma solo se vale l'assunzione di caos molecolare!

Differenziando la (4.3) si ottiene

$$\frac{dH(t)}{dt} = \int d^3v \frac{\partial f(\mathbf{p}, t)}{\partial t} [1 + \log f(\mathbf{p}, t)] \quad (4.5)$$

TEOREMA H DI BOLTZMANN

Se f soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann, allora

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$$

Si dimostra utilizzando la
simmetria per
inversione temporale!

$$T_{fi} = T_{if}$$

La condizione $dH/dt = 0$ è necessaria affinché si abbia la distribuzione all'equilibrio:

$$f_0(\mathbf{p})$$



$$f_0(\mathbf{p}_2) f_0(\mathbf{p}_1) = f_0(\mathbf{p}'_2) f_0(\mathbf{p}'_1) \Leftrightarrow \frac{dH(t)}{dt} = 0 \quad (4.2) \quad (4.6)$$

L'Equilibrio: la Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

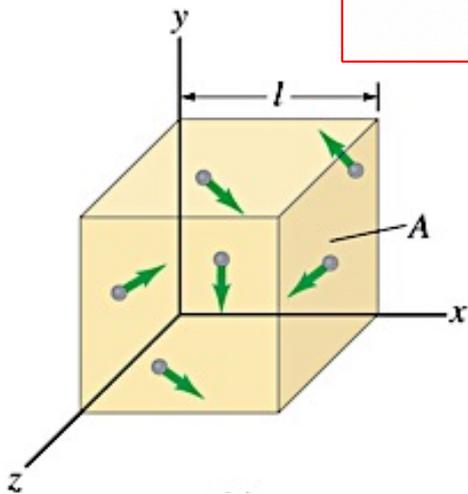
In termini della temperatura T , dell'impulso medio \mathbf{p}_0 e della densità di particelle n la funzione di distribuzione di equilibrio di un gas diluito in assenza di forze esterne è data da

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mkT} \quad (4.23)$$

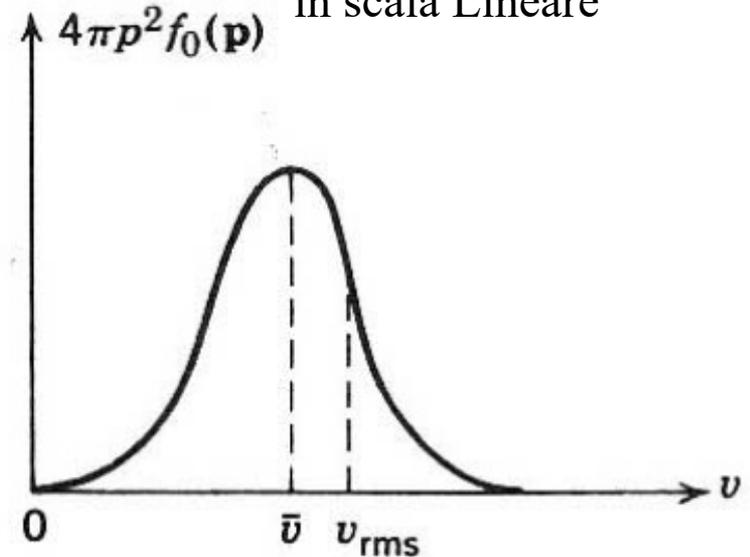
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso \mathbf{p} sotto le condizioni di equilibrio.

Energia cinetica media

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3p (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \frac{3}{2} kT$$



Distribuzione di Maxwell-Boltzmann in scala Lineare



L'Equilibrio: la Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

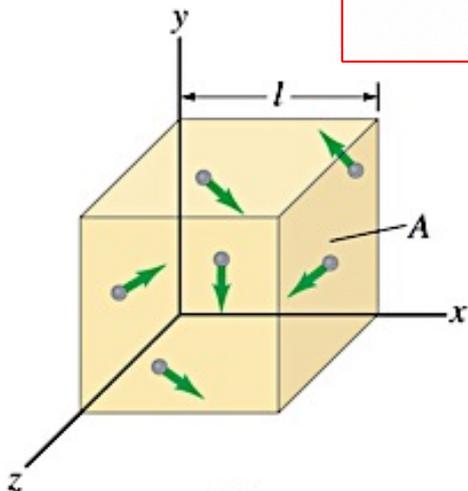
In termini della temperatura T , dell'impulso medio \mathbf{p}_0 e della densità di particelle n la funzione di distribuzione di equilibrio di un gas diluito in assenza di forze esterne è data da

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p}-\mathbf{p}_0)^2/2mkT} \quad (4.23)$$

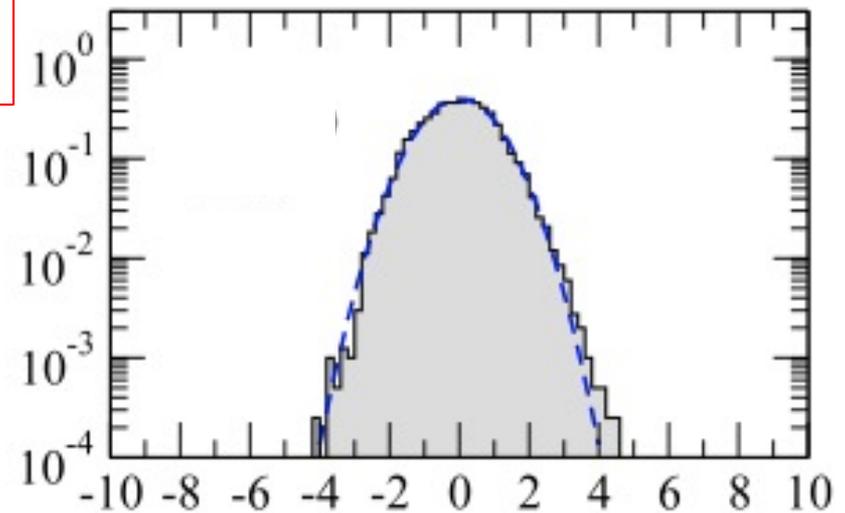
Questa è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann, ovvero la probabilità di trovare nel gas una molecola di impulso \mathbf{p} sotto le condizioni di equilibrio.

Energia cinetica media

$$\epsilon \equiv \frac{\int d^3p (p^2/2m) f_0(\mathbf{p})}{\int d^3p f_0(\mathbf{p})} = \frac{3}{2} kT$$



Distribuzione di Maxwell-Boltzmann in scala Semi-Log



Teorema H ed Entropia di Boltzmann

Il teorema H di Boltzmann è l'equivalente della seconda legge della termodinamica, avendo identificato H con l'opposto dell'entropia per unità di volume diviso per la costante di Boltzmann:

$$H = -\frac{S}{Vk}$$

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \longrightarrow S(B) - S(A) \geq 0$$

Di conseguenza il teorema H afferma che per un volume fisso (cioè per un gas isolato) l'entropia non diminuisce mai, che è un modo di enunciare la seconda legge.

Discuteremo, ora, delle implicazioni fisiche del teorema H di Boltzmann. Per una data funzione di distribuzione $f(\mathbf{p}, t)$, H è definito da

$$H = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.50)$$

Cimitero di Vienna – L'Entropia di Boltzmann: $S = k \log W$



Teorema H ed Entropia di Boltzmann

Il teorema H di Boltzmann è l'equivalente della seconda legge della termodinamica, avendo identificato H con l'opposto dell'entropia per unità di volume diviso per la costante di Boltzmann:

$$H = -\frac{S}{Vk}$$

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0 \longrightarrow S(B) - S(A) \geq 0$$

Di conseguenza il teorema H afferma che per un volume fisso (cioè per un gas isolato) l'entropia non diminuisce mai, che è un modo di enunciare la seconda legge.

Discuteremo, ora, delle implicazioni fisiche del teorema H di Boltzmann. Per una data funzione di distribuzione $f(\mathbf{p}, t)$, H è definito da

$$H = \int d^3p f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t) \quad (4.50)$$

L'evoluzione nel tempo di H è determinata dalla evoluzione nel tempo di $f(\mathbf{p}, t)$, che in generale non soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann. Essa soddisfa l'equazione del trasporto di Boltzmann solo nell'istante in cui diventa valida l'assunzione del caos molecolare.

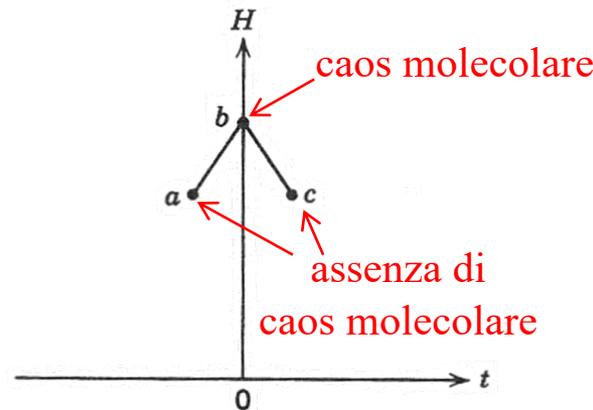
Il teorema H afferma che *se ad un dato istante t lo stato del gas soddisfa l'assunzione del caos molecolare*, allora all'istante $t + \epsilon$ ($\epsilon \rightarrow 0$),

(a) $\frac{dH}{dt} \leq 0$

(b) $\frac{dH}{dt} = 0$ se e solo se $f(\mathbf{v}, t)$ è la distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Teorema H ed Entropia di Boltzmann

Quando H non è in un picco locale, come nei punti a e c di figura 4.5, lo stato del gas non è di “caos molecolare”. Gli urti molecolari, che sono responsabili del cambiamento di H nel tempo, possono, quindi, produrre “caos molecolare” quando non c’è e distruggerlo una volta che si è formato.



**SIMMETRIA
PER
INVERSIONE
TEMPORALE!**

Figura 4.5

H è in un picco locale quando il gas è in uno stato di “caos molecolare”.

È importante notare che dH/dt non è necessariamente una funzione continua del tempo, potendo cambiare improvvisamente per gli urti molecolari. Trascurare questo fatto potrebbe portarci a concludere erroneamente che il teorema H è inconsistente con l'invarianza per inversione temporale. Una formulazione del teorema H che sia manifestamente invariante sotto inversione temporale è la seguente. Se adesso c'è “caos molecolare”, allora nel prossimo istante $dH/dt \leq 0$, se nel prossimo istante ci sarà “caos molecolare”, allora adesso vale $dH/dt \geq 0$.

Teorema H ed Entropia di Boltzmann

La soluzione dell'equazione del trasporto di Boltzmann darebbe luogo ad una curva regolare di pendenza negativa che cerca di adattarsi a questi punti neri, come mostrato dalla curva tratteggiata di figura 4.7. È in questo senso che l'equazione del trasporto di Boltzmann fornisce una descrizione di come andare all'equilibrio.

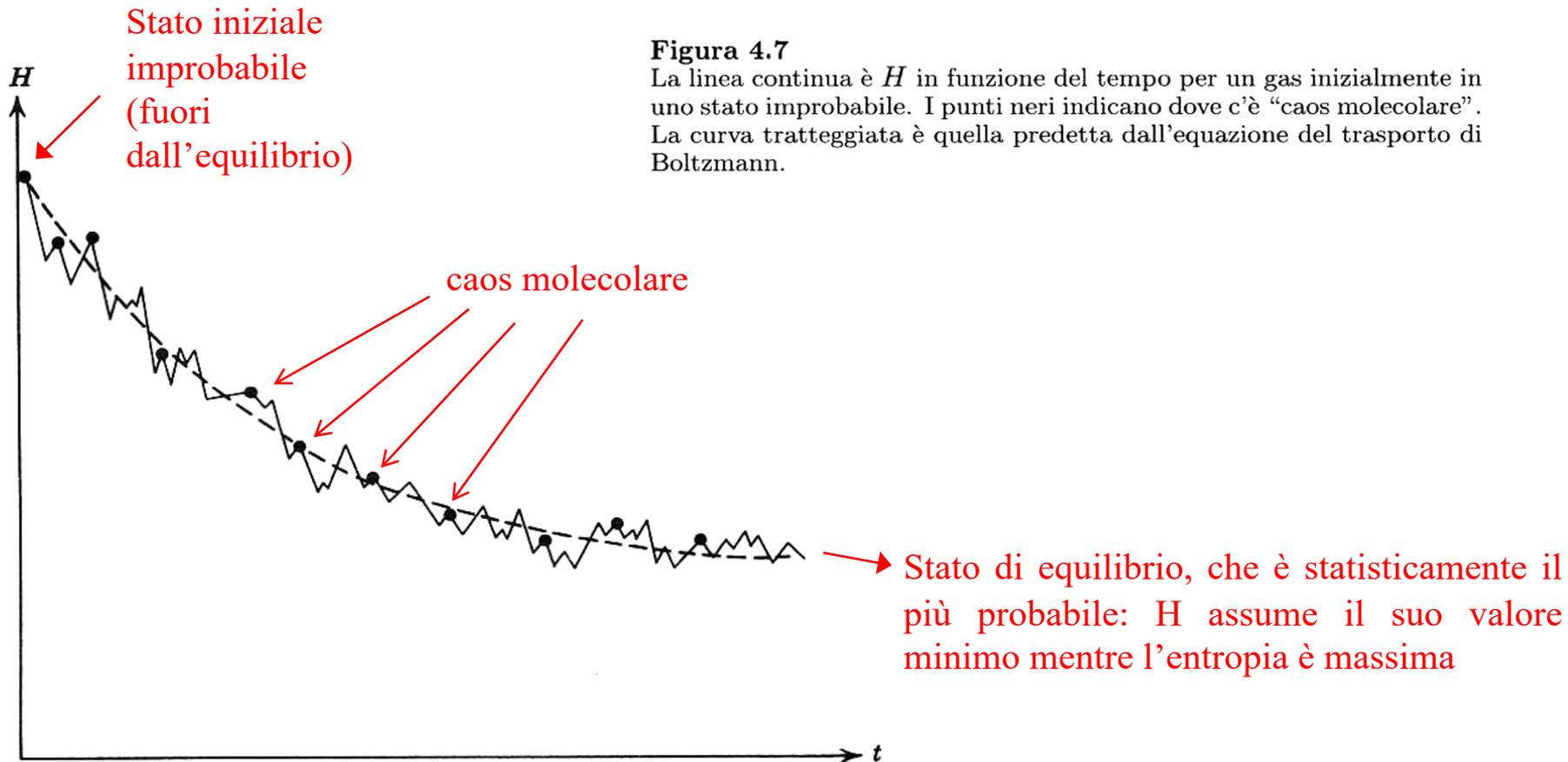
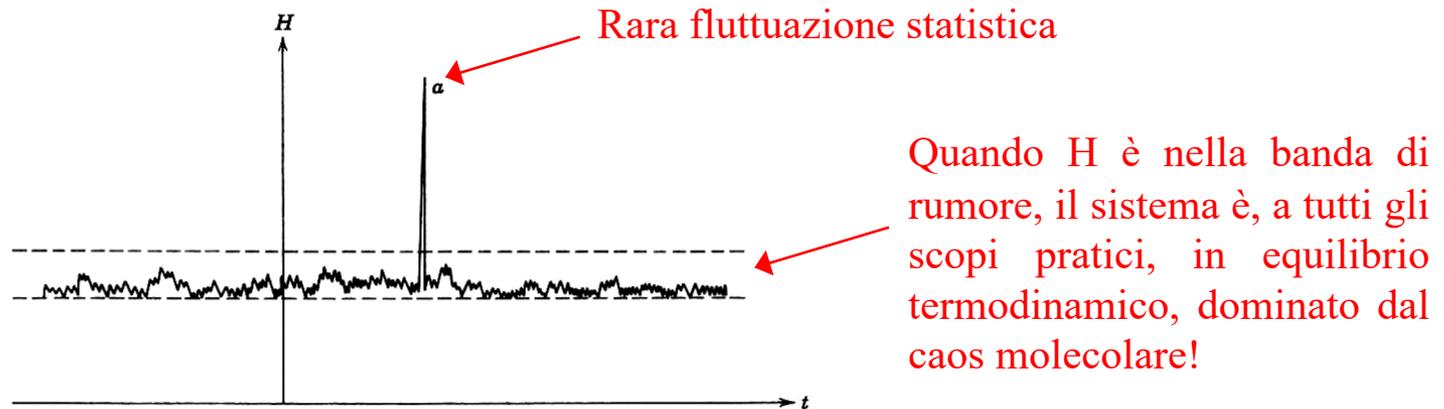


Figura 4.7

La linea continua è H in funzione del tempo per un gas inizialmente in uno stato improbabile. I punti neri indicano dove c'è "caos molecolare". La curva tratteggiata è quella predetta dall'equazione del trasporto di Boltzmann.

Teorema H ed Entropia di Boltzmann

In figura 4.6 si dà una rappresentazione grossolana della curva di H in funzione del tempo. La durata di una fluttuazione, grande o piccola, dovrebbe essere dell'ordine dell'intervallo di tempo fra due successivi urti molecolari e cioè 10^{-11} s per un gas in condizioni normali. Le fluttuazioni pronunciate, come quella indicata con a in figura 4.6, non avvengono quasi mai spontaneamente.^(*) Ovviamente è possibile preparare il gas in uno stato improbabile, ad esempio rimuovendo improvvisamente una parete del contenitore del gas, cosicché H si trovi inizialmente in un picco. Tuttavia è molto probabile che nel tempo necessario a poche collisioni molecolari la distribuzione si riduca ad una sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann.

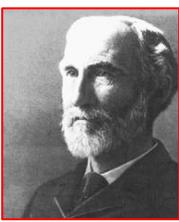


Per gran parte del tempo i valori di H fluttuano all'interno di una piccola banda sopra il valore minimo. Questa banda, racchiusa da linee tratteggiate in figura 4.6, corrisponde a stati del gas con funzioni di distribuzione che sono sostanzialmente di Maxwell-Boltzmann, cioè contenute all'interno del picco di figura 4.4. Chiamiamo questa banda la "banda di rumore". Queste caratteristiche della curva H , pur dedotte solamente attraverso considerazioni di plausibilità, sono in accordo con l'esperienza.

“Boltzmann, genio del disordine”



E' stato dunque **Ludwig Boltzmann** il primo a capire che il secondo principio della termodinamica ha una validità **meramente statistica** e che la sua ragione profonda risiede nel fatto che **l'entropia può essere considerata una misura del grado di disordine microscopico di un sistema**. Il motivo per cui il calore fluisce dai corpi più caldi a quelli più freddi, per cui è facile trasformare lavoro (energia ordinata) in calore (energia disordinata) ma non viceversa, per cui i vasi rotti non si ricompongono da soli o per cui il latte e il caffè, una volta mescolati, non si separano mai spontaneamente, è legato esclusivamente al fatto che **il disordine è molto (ma molto!!!) più probabile dell'ordine**. Dunque in natura avvengono spontaneamente solo processi che fanno aumentare il disordine di un sistema, cioè che ne fanno aumentare l'entropia. Tutto questo emergerà più chiaramente con la **Teoria degli Ensemble di Gibbs...**

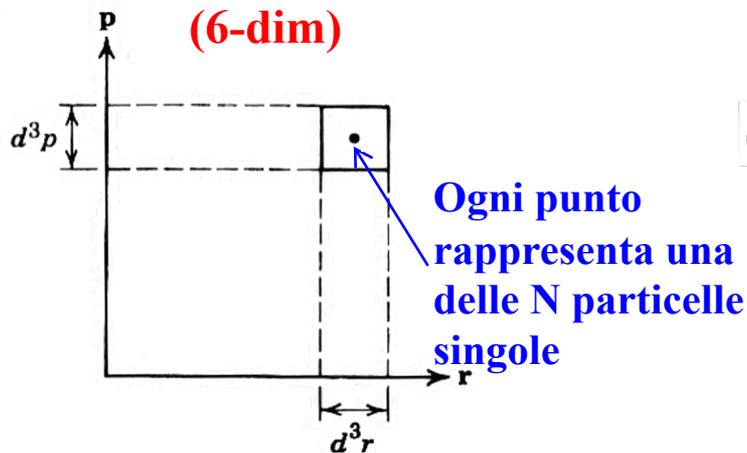


L'approccio statistico di Gibbs: il ritorno dello Spazio delle Fasi

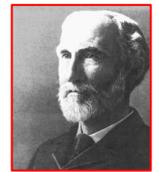
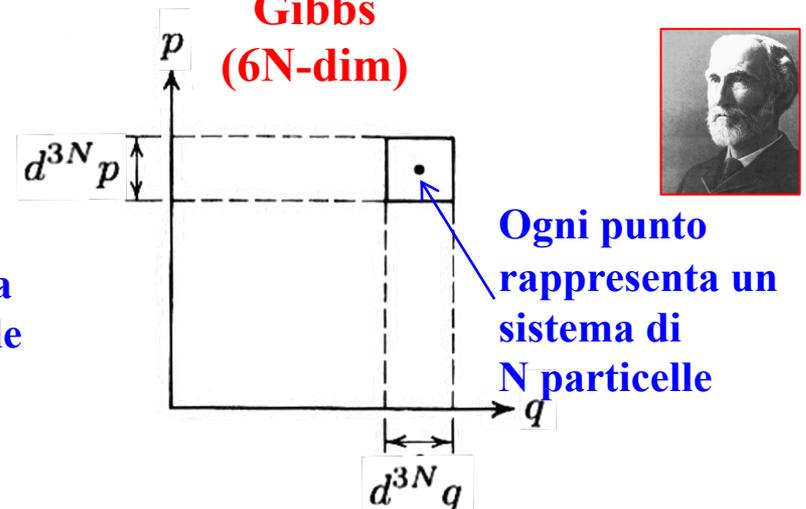
Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

Per descrivere un sistema macroscopico, Gibbs introdusse l'idea di *ensemble* statistico, il quale si è dimostrato essere un concetto molto importante. Qui lo useremo per presentare un altro approccio all'equazione del trasporto di Boltzmann. Lo stato del gas che si sta considerando può essere descritto dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, \dots, q_{3N} e i rispettivi momenti coniugati p_1, \dots, p_{3N} . Lo spazio $6N$ -dimensionale generato da $\{p_i, q_i\}$ è chiamato spazio Γ , o spazio delle fasi, del sistema. Un punto dello spazio Γ rappresenta uno stato dell'intero sistema di N particelle, e ci si riferirà ad esso come *punto rappresentativo*. Questo è in contrasto con quanto avviene nello spazio μ , introdotto in precedenza, il quale si riferisce ad una particella soltanto.

Elemento di volume nello Spazio μ di Boltzmann (6-dim)



Elemento di volume nello Spazio Γ di Gibbs (6N-dim)



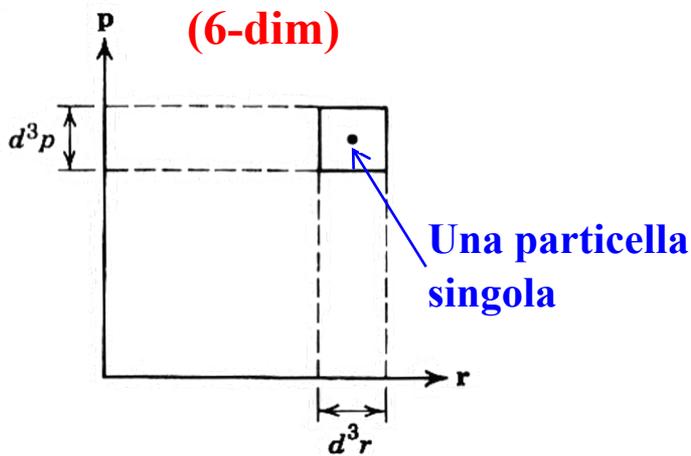
La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

È ovvio che un numero di stati molto grande (in pratica infinito) del gas corrisponde ad una data condizione macroscopica del gas stesso. Per esempio, la condizione che il gas sia contenuto in una scatola di volume 1 cm^3 è consistente con un numero infinito di modi di distribuire le molecole nello spazio. Per mezzo di misurazioni macroscopiche non saremmo in grado di distinguere due gas che si trovano in stati differenti (corrispondenti a due punti rappresentativi distinti) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche. Così, quando parliamo di un gas sottoposto a certe condizioni macroscopiche, in pratica ci stiamo riferendo non ad un singolo stato, ma ad un numero infinito di stati. In altre parole non ci riferiamo ad un solo sistema, ma ad una collezione di sistemi, identici in composizione ma esistenti in stati diversi. In accordo con Gibbs, chiamiamo ensemble tale collezione di sistemi, geometricamente rappresentata nello spazio Γ da una distribuzione di punti rappresentativi, di solito una distribuzione continua.

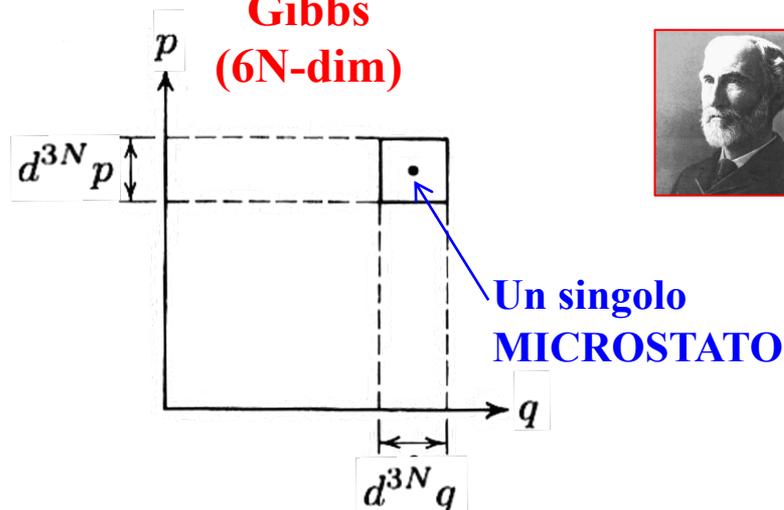
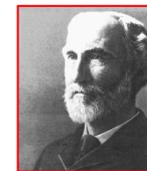
macrostatì

microstatì

**Elemento di volume
nello Spazio μ di
Boltzmann
(6-dim)**



**Elemento di volume
nello Spazio Γ di
Gibbs
(6N-dim)**



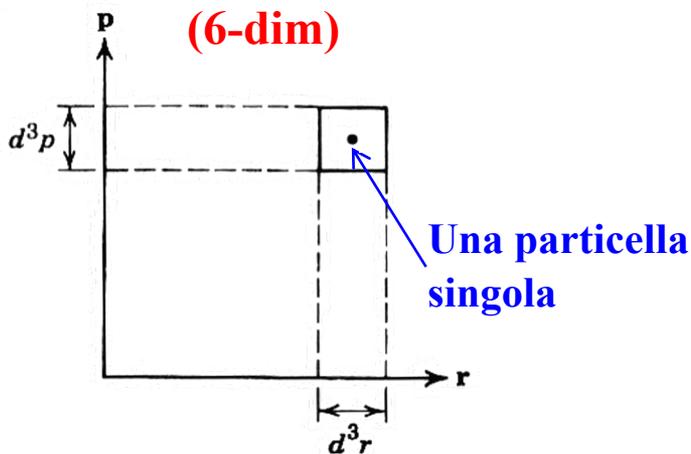
La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

È ovvio che un numero di stati molto grande (in pratica infinito) del gas corrisponde ad una data condizione macroscopica del gas stesso. Per esempio, la condizione che il gas sia contenuto in una scatola di volume 1 cm^3 è consistente con un numero infinito di modi di distribuire le molecole nello spazio. Per mezzo di misurazioni macroscopiche non saremmo in grado di distinguere due gas che si trovano in stati differenti (corrispondenti a due punti rappresentativi distinti) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche. Così, quando parliamo di un gas sottoposto a certe condizioni macroscopiche, in pratica ci stiamo riferendo non ad un singolo stato, ma ad un numero infinito di stati. In altre parole non ci riferiamo ad un solo sistema, ma ad una collezione di sistemi, identici in composizione ma esistenti in stati diversi. In accordo con Gibbs, chiamiamo ensemble tale collezione di sistemi, geometricamente rappresentata nello spazio Γ da una distribuzione di punti rappresentativi, di solito una distribuzione continua.

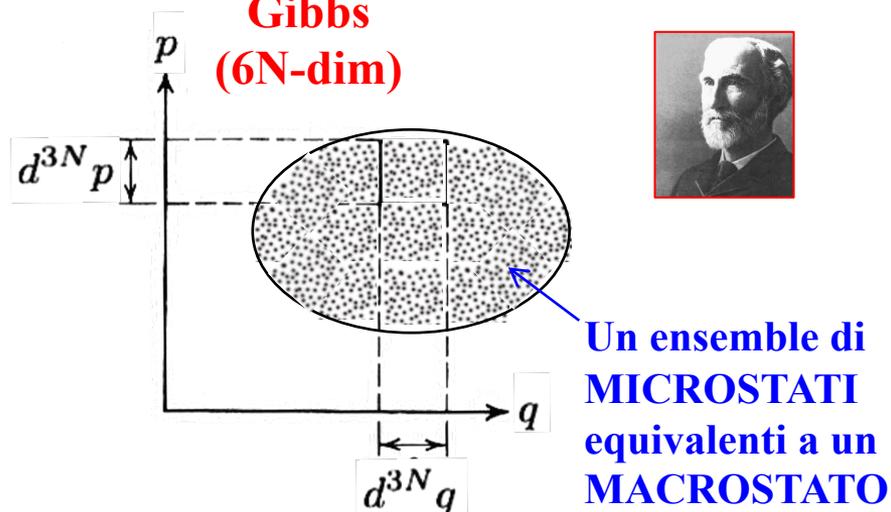
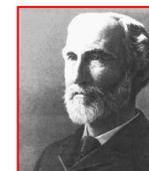
macrostatì

microstatì

**Elemento di volume
nello Spazio μ di
Boltzmann
(6-dim)**



**Elemento di volume
nello Spazio Γ di
Gibbs
(6N-dim)**



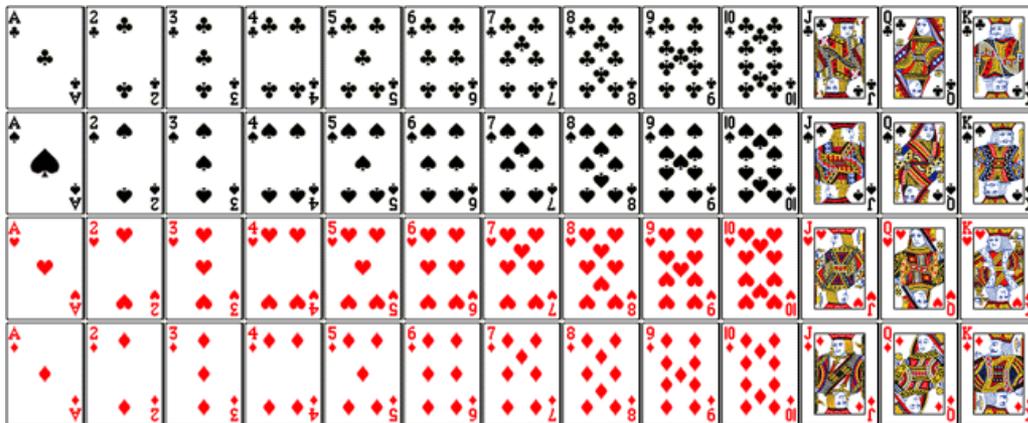
Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni di due dadi



Tutte le combinazioni possibili con due dadi: osserviamo in quanti modi possono combinarsi due dadi, poichè ogni dado ha sei facce, tutte quante aventi lo stesso diritto ad uscire, le combinazioni possibili sono $6 \times 6 = 36$.

Assumendo che tutti i microstati siano equiprobabili ($p=1/36$), il macrostato "7" sarà più probabile degli altri in quanto può realizzarsi in 6 modi diversi!

Un altro esempio: analogia con la disposizione delle carte da gioco



1 solo microstato corrisponde al macrostato con le 52 carte perfettamente ordinate (molto improbabile)



Un numero enorme di microstati (10^{68}) corrisponde invece al macrostato con le carte disordinate (massimamente probabile)

Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni di due dadi



Tutte le combinazioni possibili con due dadi: osserviamo in quanti modi possono combinarsi due dadi, poichè ogni dado ha sei facce, tutte quante aventi lo stesso diritto ad uscire, le combinazioni possibili sono $6 \times 6 = 36$.

Assumendo che tutti i microstati siano equiprobabili ($p=1/36$), il macrostato "7" sarà più probabile degli altri in quanto può realizzarsi in 6 modi diversi!

macrostati	microstati	N° di microstati
fare 2	(1 e 1)	n.1
fare 3	(1 e 2, 2 e 1)	n.2
fare 4	(1 e 3, 2 e 2, 3 e 1)	n.3
fare 5	(4 e 1, 2 e 3, 3 e 2, 1 e 4)	n.4
fare 6	(1 e 5, 2 e 4, 3 e 3, 4 e 2, 5 e 1)	n.5
fare 7	(1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)	n.6
fare 8	(2 e 6, 3 e 5, 4 e 4, 5 e 3, 6 e 2)	n.5
fare 9	(3 e 6, 4 e 5, 5 e 4, 6 e 3)	n.4
fare 10	(4 e 6, 5 e 5, 6 e 4)	n.3
fare 11	(5 e 6, 6 e 5)	n.2
fare 12	(6 e 6)	n.1

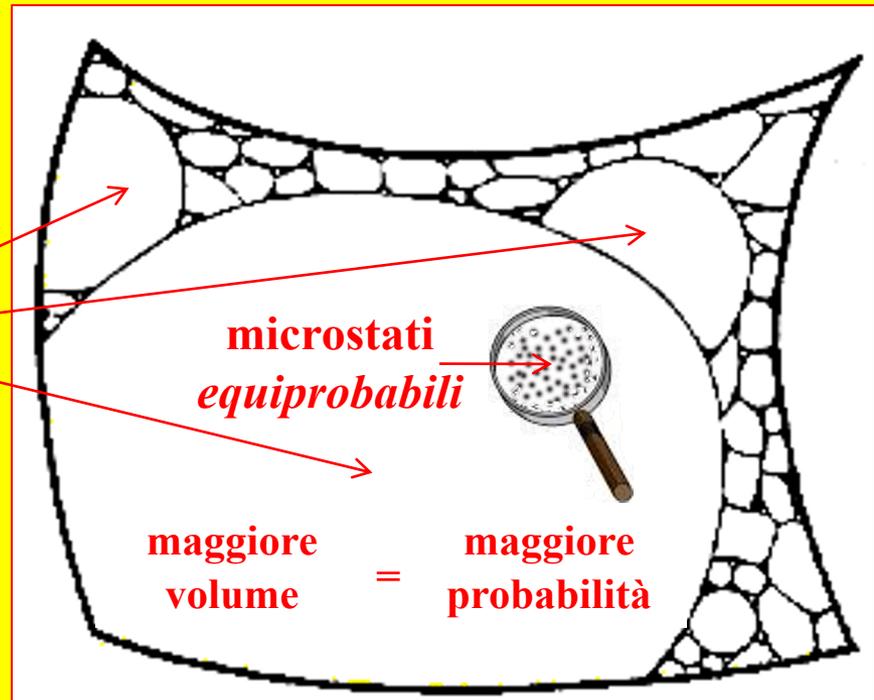
ensemble

LO SPAZIO DELLE FASI DI GIBBS

Analogamente, lo **spazio delle fasi di Gibbs** può immaginarsi suddiviso in regioni (**macrostati**) corrispondenti a collezioni (**ensemble**) di **microstati** macroscopicamente indistinguibili l'uno dall'altro:

macrostati

La **dimensione** (cioè il **volume**) di ogni regione sarà proporzionale al numero di possibili **microstati** equivalenti al **macrostato** considerato: nell'ipotesi che tutti i microstati siano **equiprobabili**, sarà quindi proporzionale alla **probabilità del macrostato!**



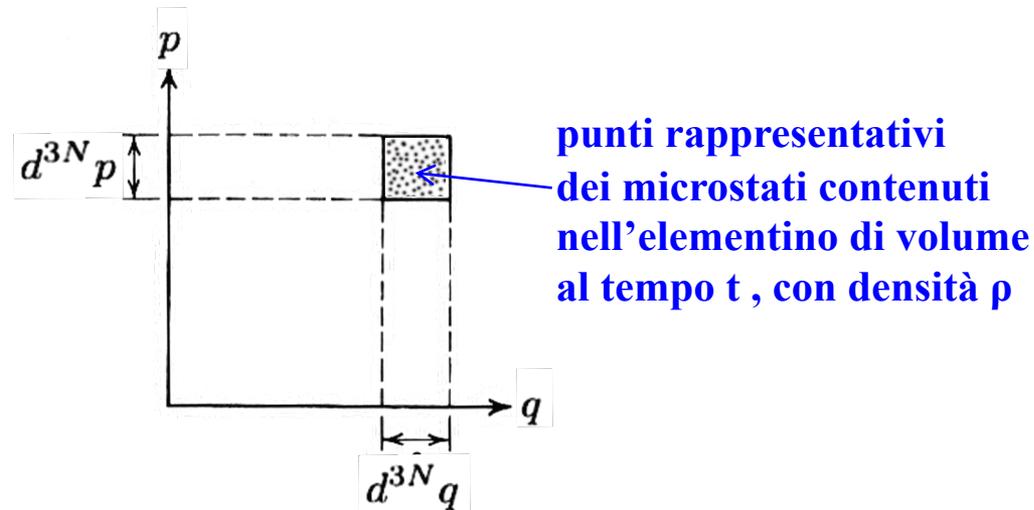
La Funzione Densità di Gibbs

Per quanto appena detto, nella rappresentazione di Gibbs un ensemble può essere convenientemente descritto da una funzione densità $\rho(p, q, t)$, in cui (p, q) è un'abbreviazione di $(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$, definita in modo tale che

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q \quad (3.37)$$

sia il numero di punti rappresentativi che al tempo t sono contenuti nell'elemento infinitesimo di volume $d^{3N} p d^{3N} q$ dello spazio Γ , centrato attorno al punto (p, q) . Un ensemble è completamente determinato da $\rho(p, q, t)$. Bisogna sottolineare che i costituenti di un ensemble sono copie mentali di un sistema e non interagiscono tra loro.

**Spazio delle fasi Γ
di Gibbs
(6N-dim)**



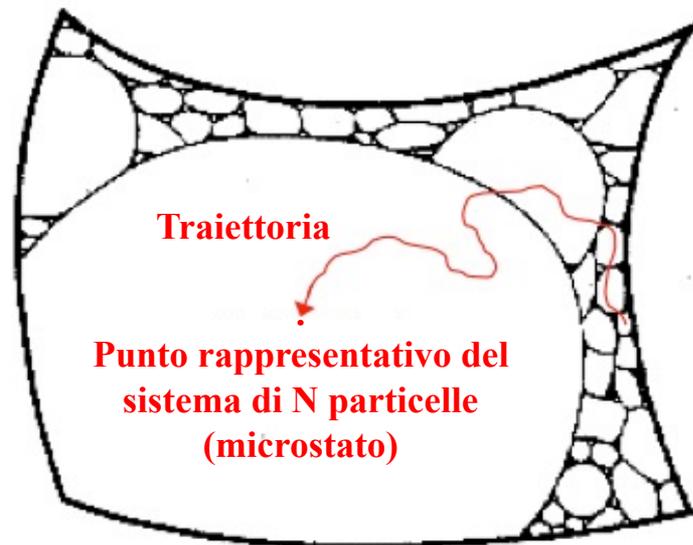
Traiettoria del Sistema nello Spazio delle Fasi

Data la $\rho(p, q, t)$ ad un certo tempo t , i valori successivi sono determinati dalla dinamica molecolare. Sia $\mathcal{H}(p_1, \dots, p_{3N}; q_1, \dots, q_{3N})$ la hamiltoniana di un sistema dell'ensemble. Le equazioni del moto del sistema (isolato) sono le equazioni di Hamilton (3.38).

Queste equazioni ci dicono come si muoverà un punto rappresentativo nello spazio Γ con il procedere del tempo. Assumiamo che l'hamiltoniana non dipenda da nessuna derivata temporale di p e di q . Allora è chiaro che la (3.38) è invariante per inversione temporale e che essa determina univocamente il moto di un punto rappresentativo per tutti i tempi, quando la posizione del punto rappresentativo viene fornita ad un qualunque istante di tempo. Da queste osservazioni segue immediatamente che il luogo geometrico descritto da un punto rappresentativo è o una curva chiusa oppure una curva che non interseca mai se stessa. Inoltre, i luoghi geometrici di due punti rappresentativi distinti non si intersecano mai.

Equazioni di Hamilton

$$(3.38) \quad \left\{ \begin{array}{l} \dot{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \end{array} \right. \quad (i = 1, \dots, 3N)$$



Il Teorema di Liouville

(per i punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



Joseph Liouville
(1809-1882)

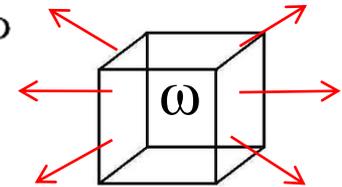
Dimostriamo ora il seguente teorema.

TEOREMA DI LIOUVILLE

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \quad (3.39)$$

Dimostrazione. Poiché il numero totale di sistemi in un ensemble è conservato, il numero di punti rappresentativi che escono da una qualsiasi porzione di volume in Γ per secondo, deve essere uguale al tasso di decrescita del numero di punti rappresentativi nel volume stesso. Sia ω un volume arbitrario nello spazio Γ e sia S la sua superficie. Se indichiamo con \mathbf{v} il vettore $6N$ -dimensionale le cui componenti sono

$$\mathbf{v} \equiv (\dot{p}_1, \dot{p}_2, \dots, \dot{p}_{3N}; \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N})$$



ed \mathbf{n} il vettore localmente normale alla superficie S , allora

Tasso di decrescita $-\frac{d}{dt} \int_{\omega} d\omega \rho = \int_S dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho$ \vec{J} densità di corrente

Teorema della Divergenza

$$\int_S dS \vec{n} \cdot \vec{J} = \int_{\omega} d\omega \vec{\nabla} \cdot \vec{J}$$

Con l'aiuto del teorema della divergenza nello spazio $6N$ -dimensionale, possiamo convertire quanto abbiamo appena scritto nell'equazione

$$\int_{\omega} d\omega \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v} \rho) \right] = 0 \quad (3.40)$$

Il Teorema di Liouville

(per i punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



Joseph Liouville
(1809-1882)

in cui ∇ è l'operatore gradiente $6N$ -dimensionale:

$$\nabla \equiv \left(\frac{\partial}{\partial p_1}, \frac{\partial}{\partial p_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial p_{3N}}; \frac{\partial}{\partial q_1}, \frac{\partial}{\partial q_2}, \dots, \frac{\partial}{\partial q_{3N}} \right)$$

Poiché ω è un volume arbitrario, l'integrando della (3.40) deve annullarsi identicamente. Quindi

$$\begin{aligned} -\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} \right) \end{aligned}$$

In base alle equazioni del moto (3.38) abbiamo

$$\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = 0 \quad (i = 1, \dots, 3N)$$

Perciò abbiamo

$$-\frac{\partial \rho}{\partial t} = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right)$$

che è la tesi del
teorema di Liouville

$$(3.38) \begin{cases} \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \\ \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \end{cases}$$
$$\rightarrow \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} + \frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = -\frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = 0$$

Il Teorema di Liouville

(per i punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



Joseph Liouville
(1809-1882)

Il teorema di Liouville è equivalente all'affermazione

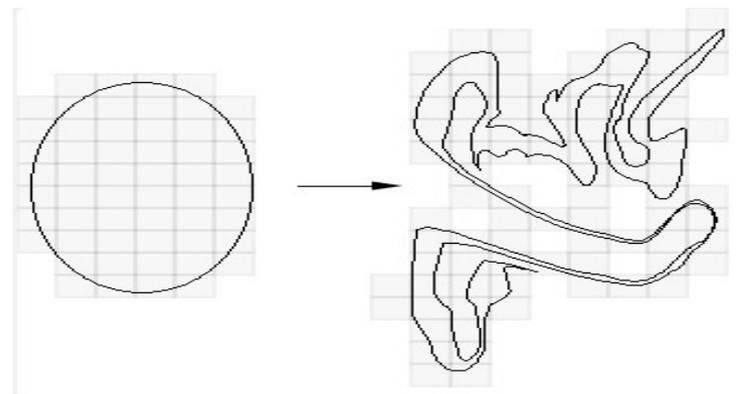
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \longrightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0$$

Equazione di Continuità $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$

poiché, in base alle equazioni del moto, p_i e q_i sono funzioni del tempo. La sua interpretazione geometrica è la seguente. Se seguiamo il moto di un punto rappresentativo nello spazio Γ , troviamo che la densità di punti rappresentativi nelle sue vicinanze è costante. Quindi la distribuzione di punti rappresentativi si muove nello spazio Γ come un fluido incompressibile.

Vedi lezioni sui flussi
Hamiltoniani a pochi
gradi di libertà...

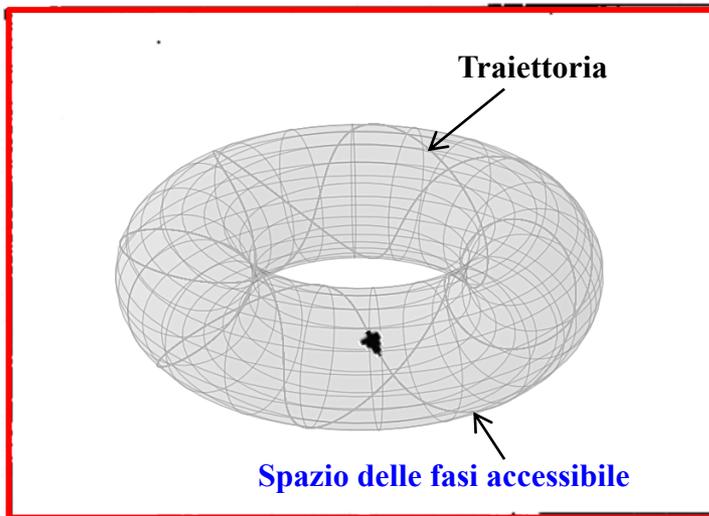
$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \equiv \text{div}(f) = 0$$



L'Ipotesi Ergodica per i sistemi isolati

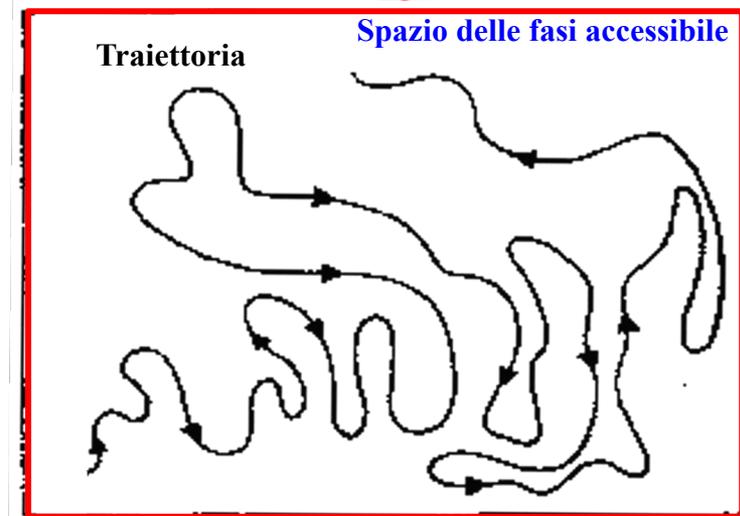
Sotto certe condizioni, si può dimostrare il *teorema ergodico*, il quale dice che se si attende per un tempo sufficientemente lungo, il luogo geometrico descritto dal punto rappresentativo di un sistema ricoprirà l'intero spazio delle fasi accessibile. Più precisamente, esso dice che il punto rappresentativo passa vicino quanto si vuole a ciascun punto dello spazio delle fasi accessibile.

sistema a pochi gradi di libertà



Ritratto dello spazio delle fasi del punto rappresentativo di un flusso conservativo integrabile con orbita periodica. La traiettoria è limitata a una piccola regione dello spazio delle fasi accessibile (costituito da tutta la superficie del toro, ad energia costante).

sistema a molti gradi di libertà



Ritratto dello spazio delle fasi del punto rappresentativo di un insieme di molecole gassose. Qui regna incontrastato il caos e la traiettoria esplora, a lungo andare, ogni regione dello spazio delle fasi accessibile (iper-superficie ad energia costante): il sistema è ergodico.

Media Temporale e Media di Ensemble

Media temporale

$$\langle O \rangle_T = \frac{1}{T} \int_0^T O(t) dt$$

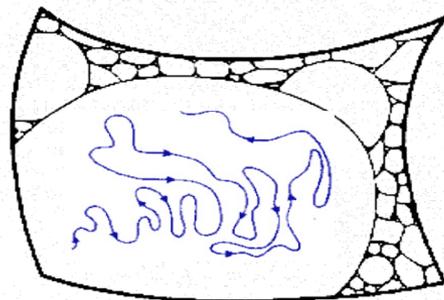
Occorre risolvere le 3N equazioni di Hamilton!

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \end{array} \right.$$

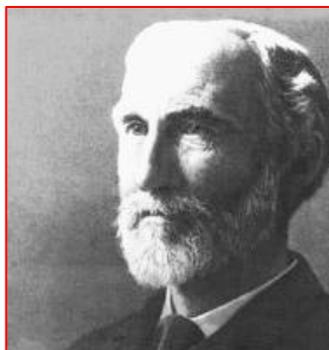
In questo caso la media di una certa funzione $O(t)$, corrispondente ad una data grandezza osservabile, viene calcolata su tutti i **microstati** che il sistema ha attraversato durante l'intervallo di tempo T . Per sistemi composti da un numero N molto grande di particelle, un approccio basato sull'evoluzione temporale del sistema risulta molto complicato.

L'approccio **di Gibbs**, unito all'ipotesi ergodica, ci semplifica le cose: poichè infatti, dopo un tempo sufficientemente grande, si può supporre che il nostro sistema (che ipotizziamo isolato e macroscopicamente caratterizzato da un numero N di particelle, da un volume V e da una energia totale E) abbia attraversato tutti i possibili **microstati** compatibili con un certo **macrostato** ad N , V ed E fissati, allora si può sostituire alla media temporale una nuova media ad essa **equivalente**, la cosiddetta “**media di ensemble**”, calcolata mediando i valori istantanei che una data osservabile assume in **tutti** i microstati compatibili con il macrostato considerato, cioè calcolata **sull'ensemble** formato da tutti i punti dello spazio delle fasi che rappresentano le *copie mentali* del nostro sistema macroscopico:

Media di Ensemble
(di Gibbs)



$$\langle O \rangle = \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q O(p, q) \rho(p, q, t)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q, t)}$$



Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio in Ensemble Microcanonico

Sistema
Termodinamico
Isolato

N, V, E

La Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio

Lo scopo della meccanica statistica è di dedurre tutte le proprietà di un sistema molecolare macroscopico dalle leggi della dinamica molecolare. Pertanto, lo scopo è quello di ottenere non solo le leggi generali della termodinamica, ma anche le funzioni termodinamiche specifiche di un dato sistema. La meccanica statistica, tuttavia, non descrive come un sistema raggiunga l'equilibrio, né se un sistema possa mai essere trovato all'equilibrio, semplicemente dice qual è la situazione di equilibrio per un dato sistema.

Consideriamo un sistema classico composto di un numero N grande di molecole in un volume V . Valori tipici di N e V sono

$$\begin{aligned} N &\approx 10^{23} && \text{molecole} \\ V &\approx 10^{23} && \text{volumi molecolari} \end{aligned}$$

Poiché questi sono numeri enormi, è conveniente considerare il caso limite

$$\begin{aligned} N &\rightarrow \infty \\ V &\rightarrow \infty \\ V/N &= v \end{aligned}$$

(6.1)

dove il volume specifico v è un numero finito dato.

Il sistema verrà considerato isolato nel senso che l'energia è una costante del moto. Questa è ovviamente una idealizzazione dal momento che in laboratorio non abbiamo mai a che fare con sistemi realmente isolati. Il semplice fatto che si possano fare misure sul sistema richiede qualche interazione tra il sistema ed il mondo esterno; se, tuttavia, le interazioni con il mondo esterno sono sufficientemente deboli, in modo che l'energia del sistema resti approssimativamente costante, potremo considerare isolato il sistema. Le pareti contenenti il sistema (se presenti) saranno supposte perfettamente riflettenti.

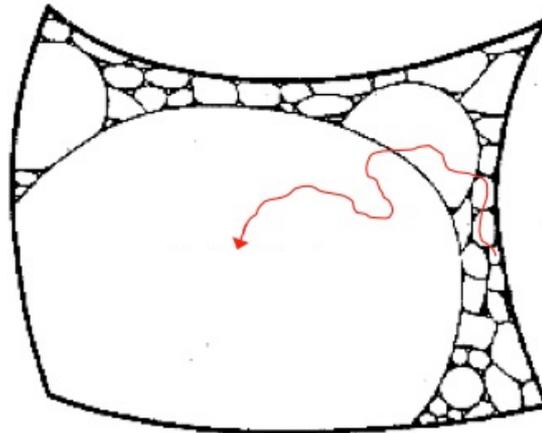
Sistema
Termodinamico
Isolato
N, V, E

Riepilogo: Lo Spazio delle Fasi

Uno stato del sistema è completamente ed univocamente definito dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, q_2, \dots, q_{3N} e dai $3N$ momenti canonici p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Queste $6N$ variabili sono indicate tutte insieme in maniera abbreviata con (p, q) . La dinamica del sistema è determinata dalla hamiltoniana $\mathcal{H}(p, q)$ dalla quale possiamo ottenere le equazioni canoniche del moto

$$\begin{array}{l} \mathbf{3N \text{ equazioni}} \\ \mathbf{di Hamilton} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \end{array} \right. \quad (6.2)$$

È utile introdurre, come abbiamo fatto nel capitolo 3, lo spazio $6N$ -dimensionale Γ , o spazio delle fasi del sistema, ogni punto del quale rappresenta uno stato del sistema e viceversa. Il luogo geometrico dei punti di Γ che soddisfano la condizione $\mathcal{H}(p, q) = E$ è una superficie detta la superficie di energia E . Nel tempo gli stati del sistema evolvono secondo le (6.2) ed il punto rappresentativo descrive una traiettoria nello spazio Γ . Questa traiettoria sta sempre sulla stessa superficie di energia, essendo, per definizione, l'energia conservata.



Riepilogo: Gli Ensemble di Gibbs

Di un sistema macroscopico non abbiamo né mezzi, né motivi per accertare lo stato ad ogni istante, ci interessano unicamente poche sue proprietà macroscopiche. In particolare, richiediamo solamente che il sistema abbia N particelle, un volume V ed un'energia tra E e $E + \Delta$. Queste condizioni sono soddisfatte da un numero infinito di stati. Di conseguenza possiamo pensare di avere a che fare non con un solo sistema, ma con un numero infinito di sue copie, ognuna delle quali posta in uno dei possibili stati che soddisfano le condizioni date. L'insieme di questi sistemi è l'ensemble di Gibbs che abbiamo introdotto nel capitolo 3. Esso è rappresentato da una distribuzione di punti nello spazio Γ caratterizzata da una funzione di densità $\rho(p, q, t)$ definita in modo che

$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q = \text{numero di punti rappresentativi contenuti nell'elemento di volume } d^{3N} p d^{3N} q \text{ posto nel punto } (p, q) \text{ dello spazio } \Gamma \text{ all'istante } t \quad (6.3)$$

Ricordiamo il teorema di Liouville:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = 0 \quad (6.4)$$

In termini geometrici esso afferma che la distribuzione di punti nello spazio Γ si muove come un fluido incompressibile.

Il Postulato dell'Equiprobabilità a Priori: l'Ensemble Microcanonico

Poiché siamo interessati alla situazione di equilibrio, limiteremo le nostre considerazioni a quegli ensemble la cui funzione di densità non dipende esplicitamente dal tempo e dipende da (p, q) solo attraverso la hamiltoniana, cioè

$$\rho(p, q) = \rho'(\mathcal{H}(p, q)) \quad (6.5)$$

dove $\rho'(\mathcal{H})$ è una funzione data di \mathcal{H} . Si ha allora immediatamente che il secondo termine della parte sinistra della (6.4) è identicamente nullo e, pertanto,

$$\sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \right) = \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial \rho}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial p_i} \right) = 0 \quad \frac{\partial}{\partial t} \rho(p, q) = 0 \quad (6.6)$$

per cui l'ensemble descritto dalla $\rho(p, q)$ è lo stesso in ogni istante di tempo.

La meccanica statistica classica è fondata sul seguente postulato.

Postulato della uguale probabilità a priori. Quando un sistema macroscopico è in equilibrio termodinamico, il suo stato può essere con uguale probabilità ognuno di quelli che soddisfano le condizioni macroscopiche del sistema.

Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene ad un ensemble, detto *ensemble microcanonico*, con funzione di densità

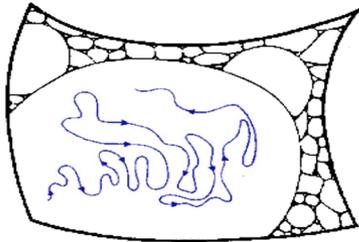
$$\rho(p, q) = \begin{cases} \text{cost.} & \text{se } E < \mathcal{H}(p, q) < E + \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (6.7)$$

È sottinteso che tutti i membri dell'ensemble hanno uguale numero di particelle N ed uguale volume V .

La Media di Ensemble

Supponiamo che $f(p, q)$ sia una proprietà misurabile del sistema, come l'energia o il momento. Quando il sistema è in equilibrio, il valore osservato di $f(p, q)$ deve essere il risultato di una qualche media di $f(p, q)$ sull'ensemble microcanonico. Se il postulato della uguale probabilità a priori serve a qualcosa, tutti i modi di mediare devono portare sostanzialmente alla stessa risposta.

Comunemente si introducono due tipi di valor medio: il valore più probabile e la media sull'ensemble. Il valore più probabile di $f(p, q)$ è il valore di $f(p, q)$ posseduto dal maggior numero di sistemi dell'ensemble. La media sull'ensemble di $f(p, q)$ è definita da



$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q)} \quad (6.8)$$

La media sull'ensemble ed il valore più probabile sono quasi uguali se la deviazione quadratica media è piccola, cioè se

$$\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle \ll \text{media al quadrato} \longrightarrow \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \ll 1 \quad (6.9)$$

Se questa condizione non fosse soddisfatta non ci sarebbe un modo per stabilire univocamente come calcolare il valore osservato di f . In questo caso si potrebbe mettere in dubbio la validità della meccanica statistica. In tutti i casi fisici troveremo che le deviazioni quadratiche medie sono dell'ordine di $1/N$, per cui nel limite $N \rightarrow \infty$ la media sull'ensemble ed il valore più probabile coincidono.