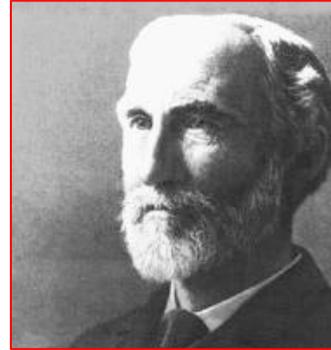


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà



Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio
in Ensemble Microcanonico

Sistema
Termodinamico
Isolato

N, V, E

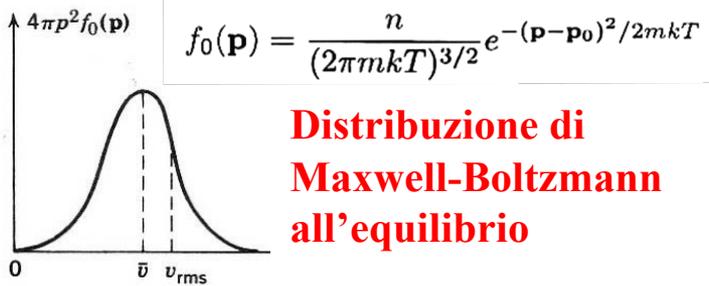
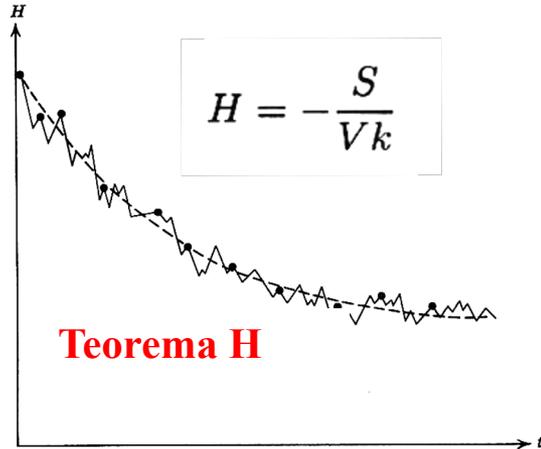
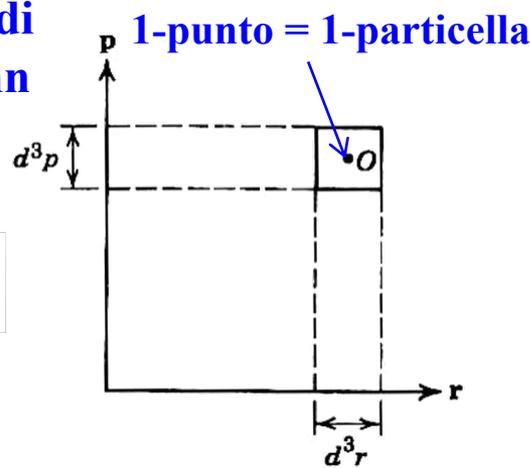
Da Boltzmann ...



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

Equazione di Boltzmann

Spazio μ di Boltzmann (6-dim)



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

Distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'equilibrio



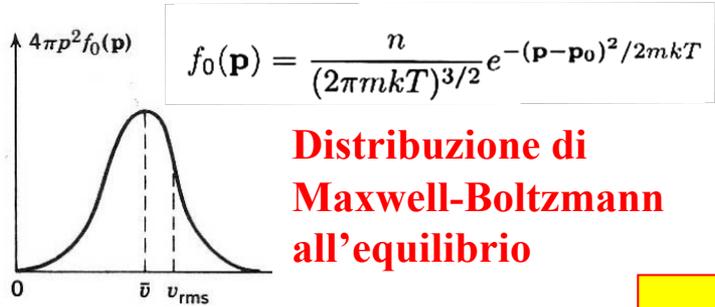
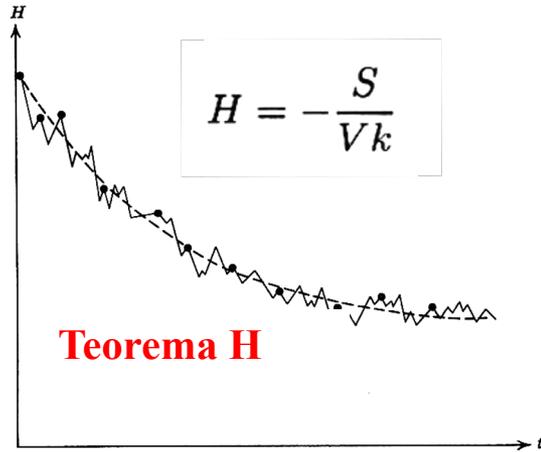
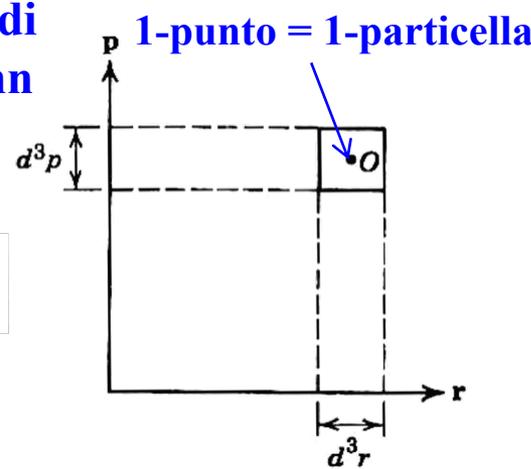
Da Boltzmann ...



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

Equazione di Boltzmann

Spazio μ di Boltzmann (6-dim)

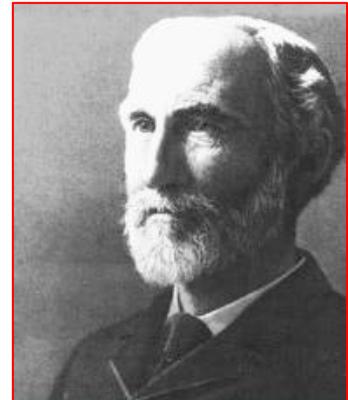
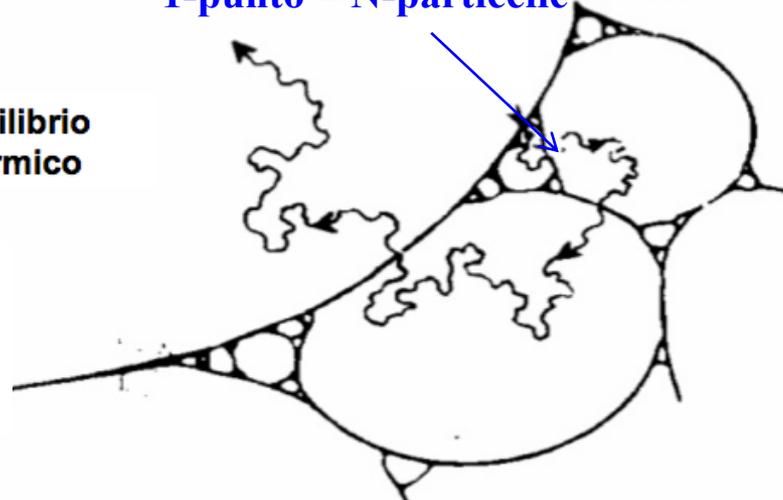


Distribuzione di Maxwell-Boltzmann all'equilibrio

...a Gibbs: la Teoria degli Ensemble

1-punto = N-particelle

Equilibrio Termico



Spazio Γ di Gibbs (Spazio delle Fasi 6N-dim)

Riepilogo: Lo Spazio delle Fasi di Gibbs

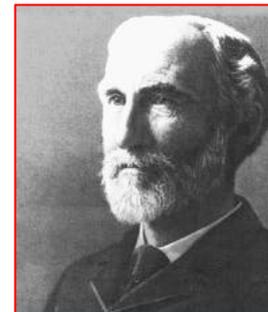
Uno stato del sistema è completamente ed univocamente definito dalle $3N$ coordinate canoniche q_1, q_2, \dots, q_{3N} e dai $3N$ momenti canonici p_1, p_2, \dots, p_{3N} . Queste $6N$ variabili sono indicate tutte insieme in maniera abbreviata con (p, q) . La dinamica del sistema è determinata dalla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

3N equazioni di Hamilton

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \end{array} \right. \quad (i = 1, \dots, 3N) \quad (6.2)$$

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.

**Ipersuperficie di Energia
nello Spazio Γ di Gibbs
($6N$ -dim)**



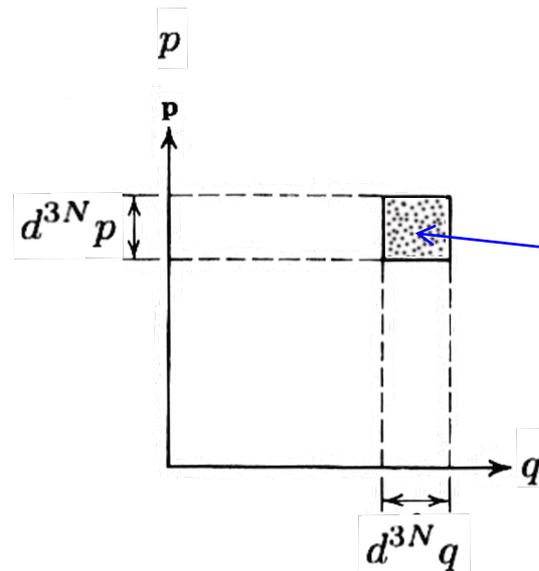
La Funzione Densità e la Teoria degli Ensemble

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)**



**punti rappresentativi
dello stesso sistema
macroscopico (microstati)
contenuti nell'elemento di
volume al tempo t , con
densità ρ**

La Funzione Densità e la Teoria degli Ensemble

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

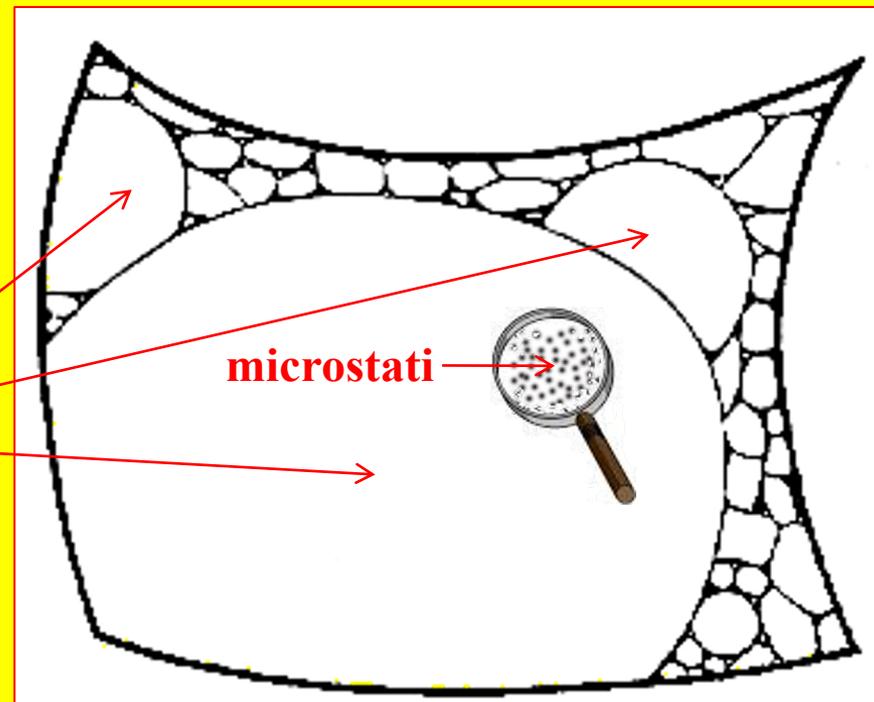
$$\rho(p, q, t) d^{3N} p d^{3N} q \quad (3.37)$$

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.

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

macrostati

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



Il Teorema di Liouville

Punto di vista
Euleriano

Il teorema di Liouville è equivalente all'affermazione

Punto di vista Lagrangiano

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

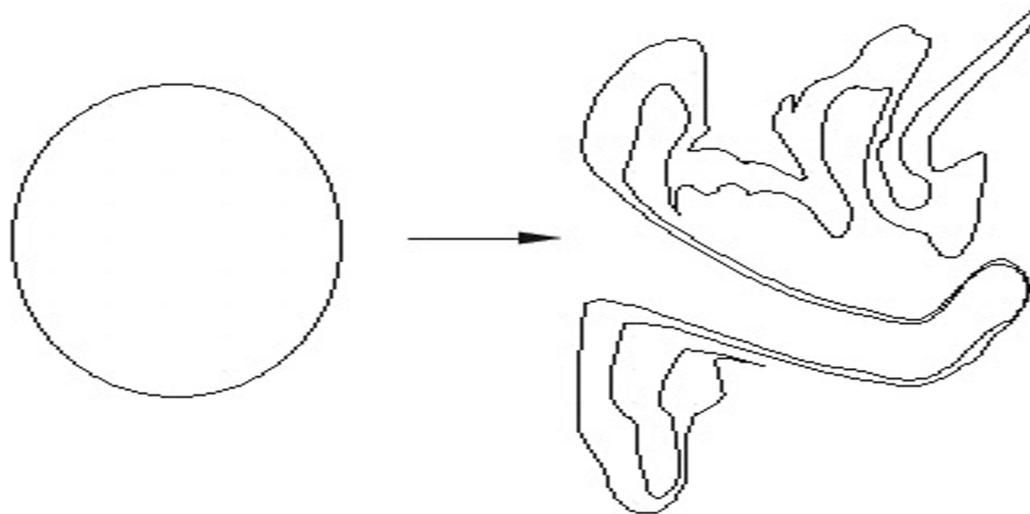
Equazione di
Continuità

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0$$

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.



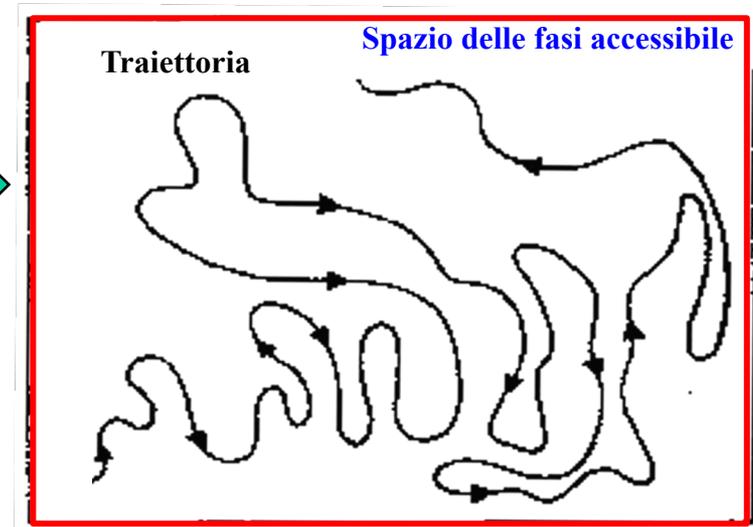
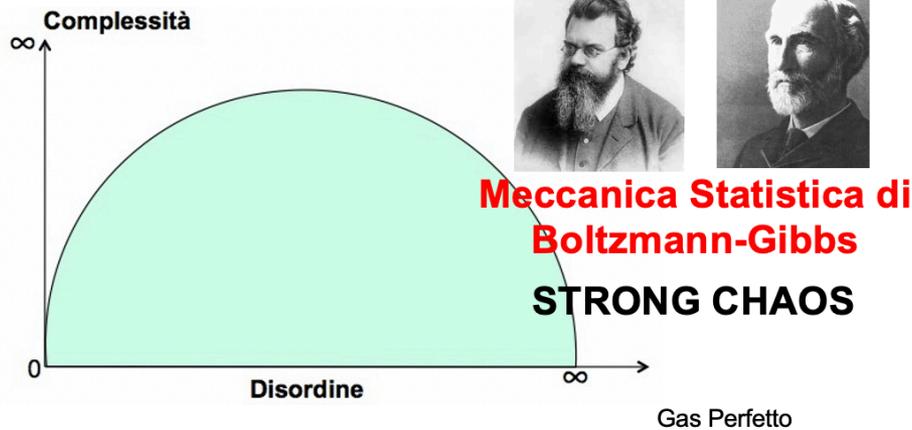
Joseph Liouville
(1809-1882)



L'Ipotesi Ergodica

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. Ciò vorrebbe indicare che l'ensemble corrispondente all'equilibrio termodinamico è tale che per esso ρ è costante su tutto lo spazio delle fasi accessibile. Questo è ciò che realmente assumeremo. (*)

Si può anche dimostrare che l'ergodicità deriva dall'ipotesi di caos molecolare (mixing)



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 (ipersuperficie ad energia costante): il sistema è ergodico.

Media Temporale e Media di Ensemble

Media temporale

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

Occorre risolvere le 3N equazioni di Hamilton!

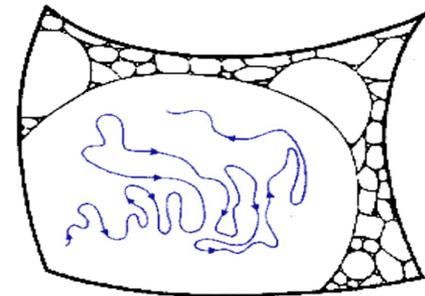
$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial p_i} = \dot{q}_i \\ \frac{\partial \mathcal{H}(p, q)}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \end{array} \right.$$

In questo caso la media di una certa funzione (un'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** 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 considerando i valori medi 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 rispettano i vincoli macroscopici del sistema all'istante t.

Media di Ensemble
(di Gibbs)

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



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

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

Funzione Densità
Microcanonica

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

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

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 $6 \times 6 = 36$.

**36 Microstati
Equiprobabili**

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

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

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.

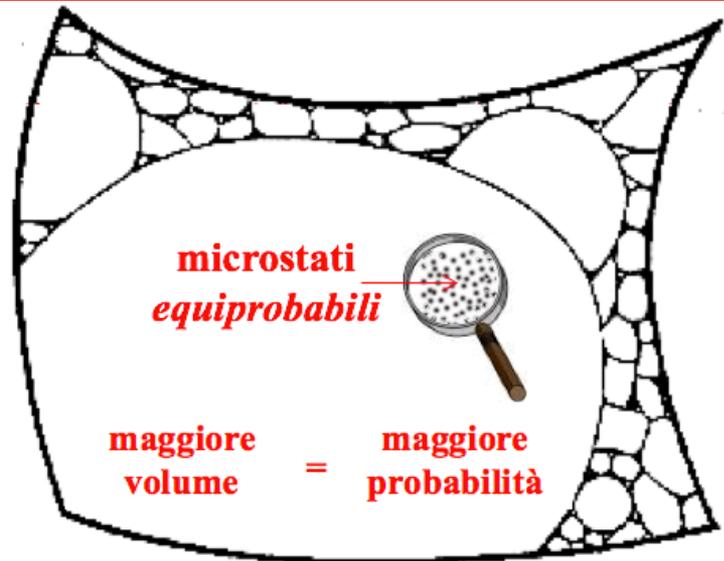
Questo postulato implica che in equilibrio termodinamico il sistema in esame appartiene ad un ensemble, detto *ensemble microcanonico*, con funzione di densità

Funzione Densità
Microcanonica

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

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

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



La Funzione di Partizione Microcanonica

Nell'ensemble microcanonico ogni sistema ha N molecole, un volume V ed un'energia compresa tra E e $E + \Delta$. Chiaramente l'impulso totale medio del sistema è nullo. Mostriamo che è possibile definire quantità corrispondenti a quantità termodinamiche.

L'entropia è la quantità fondamentale che fornisce la connessione tra l'ensemble microcanonico e la termodinamica. Lo scopo principale di questo paragrafo è di definire l'entropia e di mostrare che essa possiede tutte le proprietà attribuitele dalla termodinamica.

Sia $\Gamma(E)$ il volume occupato nello spazio Γ dall'ensemble microcanonico:

Funzione di Partizione
Microcanonica

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

**VOLUME =
PROBABILITA'** (6.10)
(del macrostato)

Si sottintende la dipendenza di $\Gamma(E)$ da N , V e Δ . Sia $\Sigma(E)$ il volume nello spazio Γ delimitato dalla superficie di energia E :

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

Allora si ha

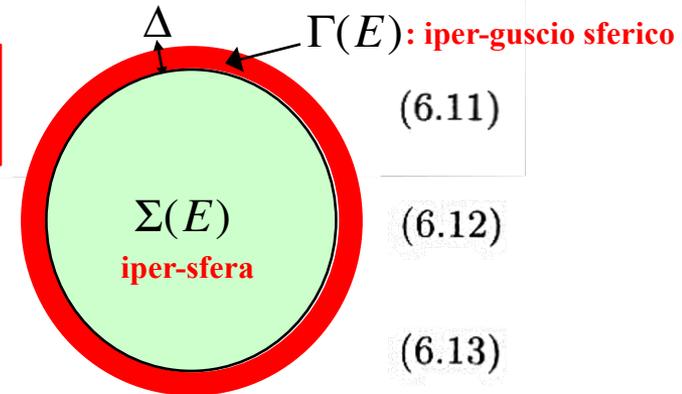
$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E) \quad (6.12)$$

Se Δ è tale che $\Delta \ll E$, allora

$$\Gamma(E) = \omega(E)\Delta \quad (6.13)$$

dove $\omega(E)$ è detta la densità degli stati del sistema all'energia E ed è definita dalla

$$\omega(E) = \frac{\partial \Sigma(E)}{\partial E} \quad (6.14)$$



L'entropia è definita come

Entropia

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E)$$



(6.15)

dove k è una costante universale, che alla fine risulterà essere la costante di Boltzmann. Per giustificare questa definizione mostreremo che la (6.15) ha tutte le proprietà della funzione entropia in termodinamica, cioè

- (a) S è una quantità estensiva: se un sistema è composto da due sottosistemi le cui entropie sono rispettivamente S_1 e S_2 , allora, per sottosistemi sufficientemente grandi, l'entropia del sistema totale è $S_1 + S_2$.
- (b) S soddisfa le proprietà richieste all'entropia dalla seconda legge della termodinamica.

(a) Estensività/Additività

Estensività: $S(N, \lambda) \approx NS(\lambda)$ per $N \rightarrow \infty$

Additività: $S(N, \lambda) = NS(\lambda) \quad \forall N$

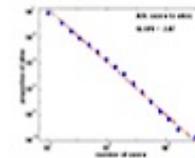
NOTA IMPORTANTE:

L'Estensività è una **proprietà fisica** che l'Entropia non può non avere

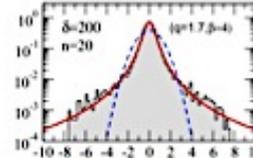
L'Additività è una **proprietà formale**, in linea di principio non indispensabile



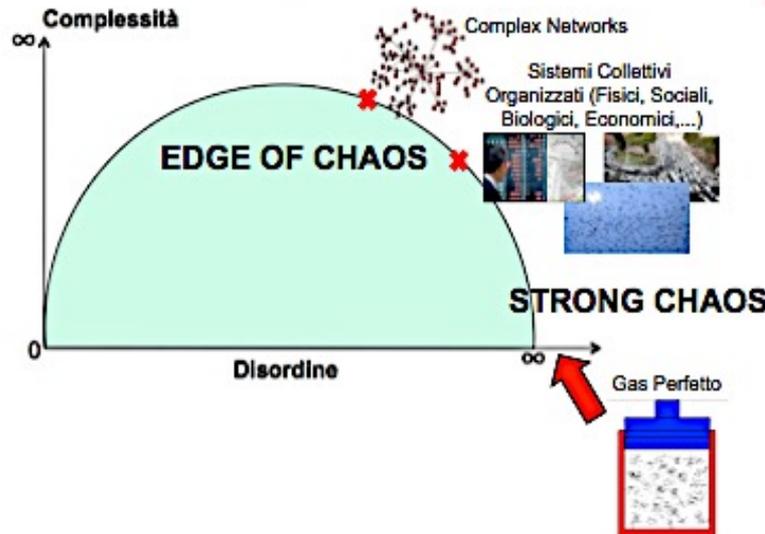
Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis



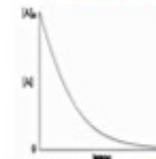
LEGGE DI POTENZA



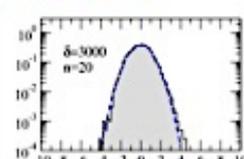
q-GAUSSIANA



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs



ESPOENZIALE



GAUSSIANA

L'entropia è definita come

Entropia

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E)$$



(6.15)

dove k è una costante universale, che alla fine risulterà essere la costante di Boltzmann. Per giustificare questa definizione mostreremo che la (6.15) ha tutte le proprietà della funzione entropia in termodinamica, cioè

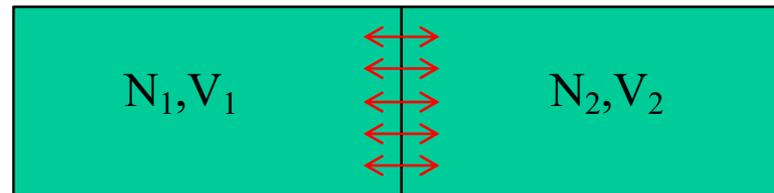
- (a) S è una quantità estensiva: se un sistema è composto da due sottosistemi le cui entropie sono rispettivamente S_1 e S_2 , allora, per sottosistemi sufficientemente grandi, l'entropia del sistema totale è $S_1 + S_2$.
- (b) S soddisfa le proprietà richieste all'entropia dalla seconda legge della termodinamica.

additiva!

Per dimostrare la proprietà estensiva si immagini il sistema suddiviso in due sottosistemi aventi rispettivamente N_1 e N_2 particelle e di volume V_1 e V_2 . L'energia dell'interazione molecolare tra i due sottosistemi è trascurabile in confronto all'energia totale di ogni sottosistema se il potenziale intermolecolare ha un raggio di interazione finito e se il rapporto superficie su volume di ogni sottosistema è trascurabilmente piccolo. La hamiltoniana totale del sistema composto può essere presa, di conseguenza, come la somma delle hamiltoniane dei due sottosistemi:

$$\mathcal{H}(p, q) = \mathcal{H}_1(p_1, q_1) + \mathcal{H}_2(p_2, q_2) \quad (6.16)$$

dove (p_1, q_1) e (p_2, q_2) indicano rispettivamente le coordinate e gli impulsi delle particelle contenute nei due sottosistemi.



Immaginiamo, in primo luogo, che i due sottosistemi siano isolati l'uno dall'altro ed esaminiamo l'ensemble microcanonico di ognuno indipendentemente dall'altro. L'energia del primo sottosistema sia compresa tra E_1 e $E_1 + \Delta$, mentre quella del secondo tra E_2 e $E_2 + \Delta$. Le entropie dei sottosistemi sono rispettivamente

probabilità dei 2
macrostati ad E_1 ed E_2

$$S_1(E_1, V_1) = k \log \Gamma_1(E_1)$$

$$S_2(E_2, V_2) = k \log \Gamma_2(E_2)$$

dove $\Gamma_1(E_1)$ e $\Gamma_2(E_2)$ sono i volumi occupati dai due ensemble nei rispettivi spazi Γ , rappresentati schematicamente in figura 6.1 dai volumi delle zone tratteggiate comprese tra due successive superfici di energia differenti per un'energia Δ .

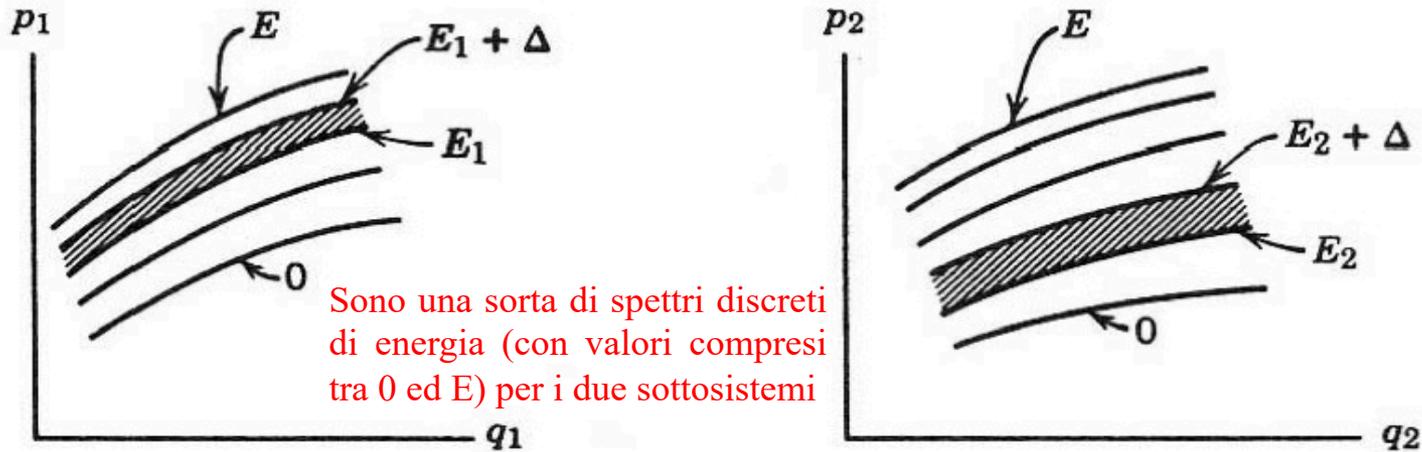


Figura 6.1
L'ensemble microcanonico dei due sottosistemi.

Prendiamo in esame, ora, l'ensemble microcanonico del sistema composto, formato dai due sottosistemi. L'energia totale sia compresa tra E ed $E + 2\Delta$. Scegliamo Δ in modo che $\Delta \ll E$. Questo ensemble contiene tutte le copie del sistema composto per cui

- (a) le N_1 particelle, aventi impulsi e coordinate (p_1, q_1) , sono contenute nel volume V_1 ,
- (b) le N_2 particelle, aventi impulsi e coordinate (p_2, q_2) , sono contenute nel volume V_2 ,
- (c) le energie E_1, E_2 dei sottosistemi sono tali da soddisfare la condizione

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta \quad (6.17)$$

Il volume della regione dello spazio Γ corrispondente alle condizioni (a) e (b) con energia totale tra $E_1 + E_2$ e $E_1 + E_2 + 2\Delta$ è ovviamente

$$\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$$

probabilità del macrostato
complessivo = prodotto delle prob.
dei 2 macrostati individuali

Per ottenere il volume totale dell'ensemble specificato da (a), (b) e (c) dobbiamo solamente sommare $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ su tutti i valori di E_1 e E_2 compatibili con (c). Poiché E_1 e E_2 sono possibili valori delle hamiltoniane $\mathcal{H}_1(p_1, q_1)$ e $\mathcal{H}_2(p_2, q_2)$, il loro spettro di valori, affinché i sottosistemi siano stabili, deve essere limitato inferiormente. Per semplicità prendiamo 0 come limite inferiore di ambedue gli spettri. Dividendo ognuno degli spettri di energia E_1 e E_2 in intervalli di ampiezza Δ , allora tra 0 e E ci sono E/Δ intervalli per ogni spettro. Pertanto, essendo $\Delta \ll E$, possiamo scrivere

$$\Gamma(E) = \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i)\Gamma_2(E - E_i) \quad (6.18)$$

dove E_i è l'energia del centro di ognuno degli intervalli energetici.

L'entropia del sistema composto di N particelle e volume V , con

$$N = N_1 + N_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

è data da

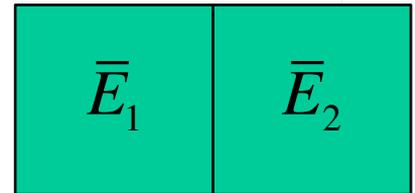
$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (6.19)$$

Si dimostrerà, ora, che quando $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$ la somma (6.18) è dominata da un solo termine. La somma in (6.18) è una somma di E/Δ termini positivi. Sia $\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$, dove

$$\bar{E}_1 + \bar{E}_2 = E \quad (6.20)$$

il maggiore fra i termini della somma. Allora è ovvio che

$$\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2) \leq \Gamma(E) \leq \frac{E}{\Delta} \Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)$$



ovvero

$$k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] \leq S(E, V) \leq k \log [\Gamma_1(\bar{E}_1)\Gamma_2(\bar{E}_2)] + k \log \frac{E}{\Delta} \quad (6.21)$$

$$\overbrace{k \log[\Gamma_1(\bar{E}_1)]}^{S_1(\bar{E}_1, V_1)} + \overbrace{k \log[\Gamma_2(\bar{E}_2)]}^{S_2(\bar{E}_2, V_2)} \leq S(E, V) \leq \overbrace{k \log[\Gamma_1(\bar{E}_1)]}^{S_1(\bar{E}_1, V_1)} + \overbrace{k \log[\Gamma_2(\bar{E}_2)]}^{S_2(\bar{E}_2, V_2)} + k \log \frac{E}{\Delta} \quad (6.21)$$

Se i sottosistemi sono sistemi molecolari di N_1 e N_2 particelle rispettivamente, ci aspettiamo che per $N_1 \rightarrow \infty$ e $N_2 \rightarrow \infty$

Estensività $\log \Gamma_1 \propto N_1$ $\log \Gamma_2 \propto N_2$ $E \propto N_1 + N_2$ (6.22)

Di conseguenza il termine $\log(E/\Delta)$ in (6.21) può essere trascurato essendo Δ una costante indipendente da N . Perciò

Additività $S(E, V) = S_1(\bar{E}_1, V_1) + S_2(\bar{E}_2, V_2) + O(\log N)$ (6.23)

che dimostra la proprietà estensiva dell'entropia. ■

In realtà abbiamo ottenuto più della proprietà estensiva dell'entropia giacché la (6.23) implica anche che le energie dei sottosistemi valgano esattamente \bar{E}_1 e \bar{E}_2 . Questi sono i valori di E_1 e E_2 che massimizzano la funzione $\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)$ col vincolo $E_1 + E_2 = E$, cioè

$$\delta [\Gamma_1(E_1)\Gamma_2(E_2)] = 0, \quad \delta E_1 + \delta E_2 = 0$$

$$\Gamma_2 \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 + \Gamma_1 \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 = 0$$

$$\rightarrow \frac{1}{\Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 = - \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2$$

Si ottiene così la condizione

$$\left[\frac{\partial}{\partial E_1} \log \Gamma_1(E_1) \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial}{\partial E_2} \log \Gamma_2(E_2) \right]_{E_2=\bar{E}_2}$$

ovvero

$$\left[\frac{\partial S_1(E_1)}{\partial E_1} \right]_{E_1=\bar{E}_1} = \left[\frac{\partial S_2(E_2)}{\partial E_2} \right]_{E_2=\bar{E}_2} \quad (6.24)$$

Definiamo la temperatura di un sistema qualunque come

$$\frac{\partial S(E, V)}{\partial E} \equiv \frac{1}{T}$$

$$\begin{array}{ccc} & A & \\ V & & T \\ U & & G \\ & H & \\ S & & P \end{array} \quad (6.25)$$

Quindi \bar{E}_1 e \bar{E}_2 sono tali che i due sottosistemi abbiano la stessa temperatura:

$$T_1 = T_2 \quad (6.26)$$

La temperatura definita dalla (6.25) è esattamente la temperatura assoluta della termodinamica. Non solo essa è un parametro associato alla condizione di equilibrio, ma è anche in relazione con l'entropia per mezzo della (6.25), che è una delle relazioni di Maxwell della termodinamica. Scegliendo come intervallo standard di temperatura l'usuale grado centigrado si ottiene che la costante k nella (6.15) è la costante di Boltzmann. Così la dimostrazione della proprietà estensiva dell'entropia rivela il significato della temperatura per un sistema isolato: la temperatura di un sistema isolato è il parametro che governa l'equilibrio fra una parte e l'altra del sistema.

$$E < (E_1 + E_2) < E + 2\Delta$$

Sebbene la condizione (6.17) renda accessibile ai membri dell'ensemble microcanonico un insieme di valori di (E_1, E_2) , il risultato (6.21) dimostra che, quando il numero di particelle diventa molto grande, quasi tutti i membri dell'ensemble assumono i valori (\bar{E}_1, \bar{E}_2) . Questo fatto è fondamentale per il successo della meccanica statistica come teoria della materia. \longrightarrow **Equilibrio Termico!**

Un calcolo simile a quello che ha portato alla (6.23) mostra che le seguenti definizioni di S sono equivalenti a meno di una costante additiva di ordine $\log N$ o più piccola:

$$\left\{ \begin{array}{l} S = k \log \Gamma(E) \\ S = k \log \omega(E) \\ S = k \log \Sigma(E) \end{array} \right. \quad (6.27) \quad (6.28) \quad (6.29)$$

(b) Seconda Legge della Termodinamica

Allo scopo di dimostrare che S ha le proprietà dell'entropia richieste dalla seconda legge della termodinamica, enunciamo, innanzitutto, la seconda legge nella forma più conveniente a questo fine. L'entropia in termodinamica è definita, proprio come S qui, solo per situazioni di equilibrio. La seconda legge afferma che, se un sistema isolato subisce un mutamento dello stato termodinamico tale che gli stati iniziale e finale siano in equilibrio, l'entropia dello stato finale non è più piccola di quella dello stato iniziale. Per il sistema che stiamo considerando gli unici parametri macroscopici indipendenti sono N , V , E . Per definizione N ed E non possono cambiare per un sistema isolato, quindi, può cambiare solo V . Ora, poiché V non può diminuire senza comprimere il sistema con ciò turbando il suo isolamento, V può solo aumentare. (Un esempio è l'espansione libera di un gas che segue alla improvvisa rimozione di una delle pareti di contenimento.) Per i nostri scopi la seconda legge afferma, quindi, che l'entropia è una funzione non decrescente di V .

Usiamo la definizione (6.29):

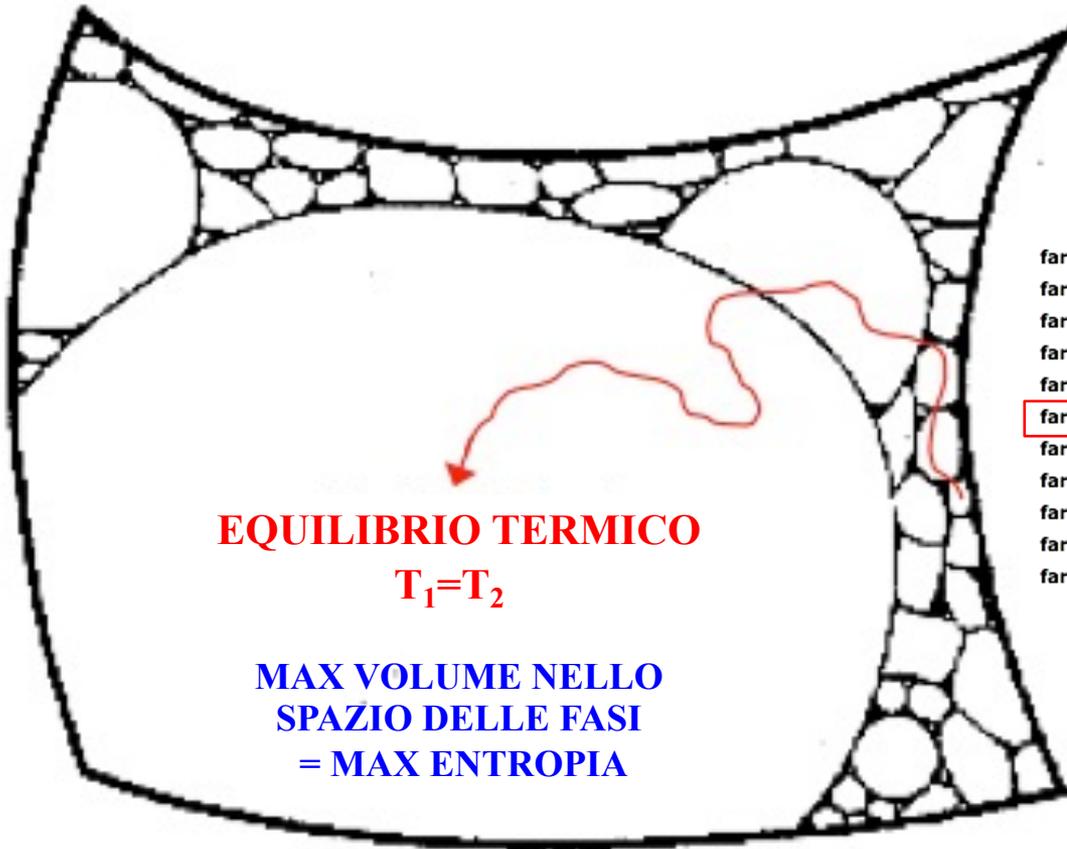
$$S(E, V) = k \log \Sigma(E)$$

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

È ovvio che $\Sigma(E)$ è una funzione non decrescente di V , perché se $V_1 > V_2$, allora l'integrale (6.11) per $V = V_1$ si estende sopra un dominio di integrazione che include quello per $V = V_2$. Ciò dimostra che $S(E, V)$ è una funzione non decrescente di V .

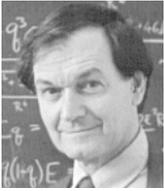
Concludiamo che la funzione $S(E, V)$, come definita da ognuna delle formule (6.27)-(6.29), è l'entropia di un sistema di volume V ed energia interna E . Questa conclusione dà la connessione fra l'ensemble microcanonico e la termodinamica.

Crescita dell'Entropia nello Spazio delle Fasi di un Sistema Isolato (E costante)



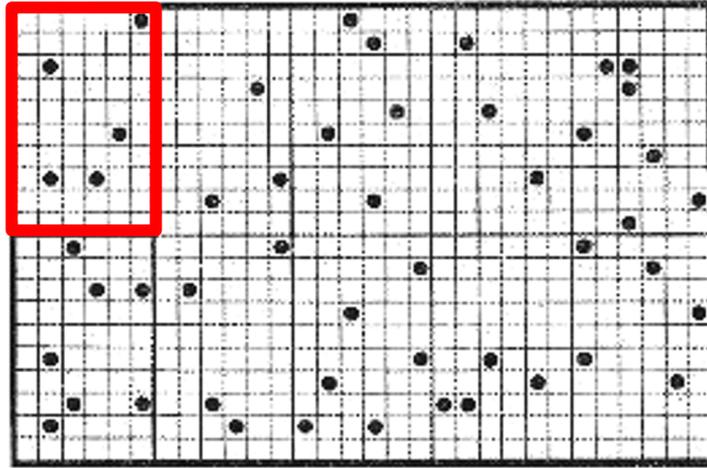
- 
- fare 2 (1 e 1)
 - fare 3 (1 e 2, 2 e 1)
 - fare 4 (1 e 3, 2 e 2, 3 e 1)
 - fare 5 (4 e 1, 2 e 3, 3 e 2, 1 e 4)
 - fare 6 (1 e 5, 2 e 4, 3 e 3, 4 e 2, 5 e 1)
 - fare 7 (1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)**
 - fare 8 (2 e 6, 3 e 5, 4 e 4, 5 e 3, 6 e 2)
 - fare 9 (3 e 6, 4 e 5, 5 e 4, 6 e 3)
 - fare 10 (4 e 6, 5 e 5, 6 e 4)
 - fare 11 (5 e 6, 6 e 5)
 - fare 12 (6 e 6)





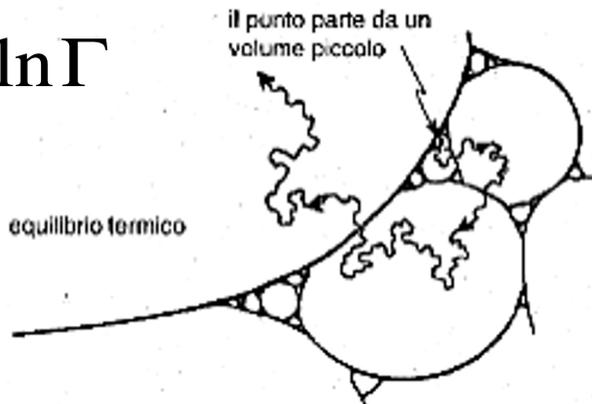
Roger Penrose, 1992

Crescita dell'Entropia nello Spazio delle Fasi di un Sistema Isolato (E costante)



Un modello per un gas in una scatola: un certo numero di pallini sono distribuiti su un numero molto maggiore di caselle. Un decimo delle caselle sono identificate come *speciali*; sono quelle racchiuse dentro il rettangolo nell'angolo in alto a sinistra.

$$S = k \ln \Gamma$$



La probabilità che m pallini distribuiti a caso finiscano nelle **caselle speciali**, che occupano un decimo del volume totale, è pari (nel limite di un grandissimo numero totale di caselle) a $1/10^m$.

Per un **gas reale** in una scatola di un metro cubo di volume, se la zona speciale ha un volume di un centimetro cubo, la probabilità che le 10^{25} molecole si trovino tutte concentrate nella zona speciale è:

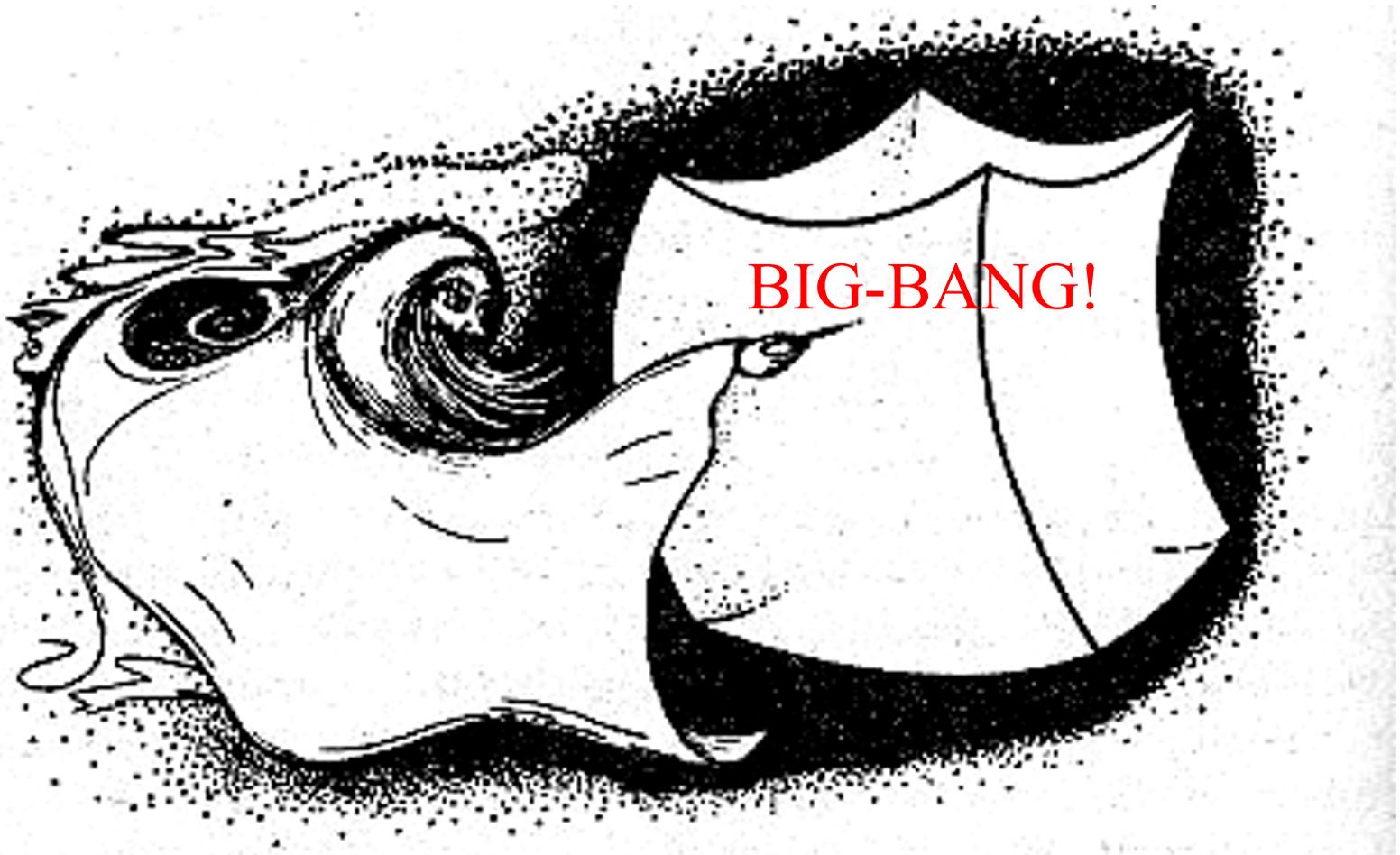
$$1/(10^6)^{10^{25}}$$

Quindi la regione dello spazio delle fasi corrispondente al gas concentrato nella zona speciale ha un volume di solo

$$1/10^{60\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 000}$$

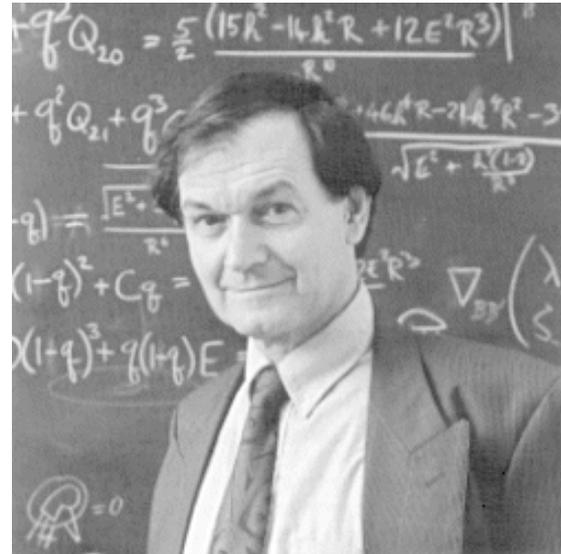
di quello della regione corrispondente al gas uniformemente distribuito in tutta la scatola (equilibrio termico).

Se dunque l'entropia dell'universo cresce nel tempo, andando a ritroso, lo stato da cui l'universo è partito miliardi di anni fa (Big Bang?) doveva avere un'entropia molto bassa, cioè una probabilità molto bassa e un piccolo volume nello spazio delle fasi... ma QUANTO piccolo?

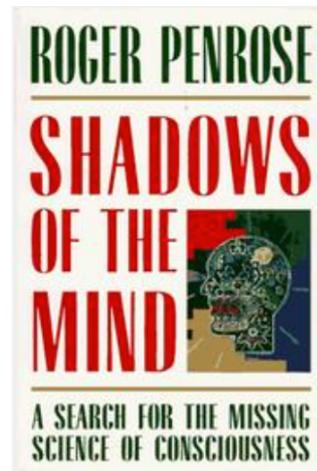


Breve Parentesi Cosmologica

1992



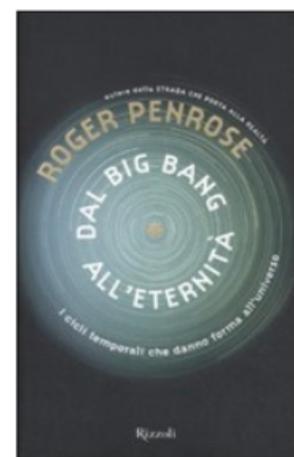
1994



2004



2011



Qual'è l'origine della bassa entropia degli organismi viventi sulla Terra?

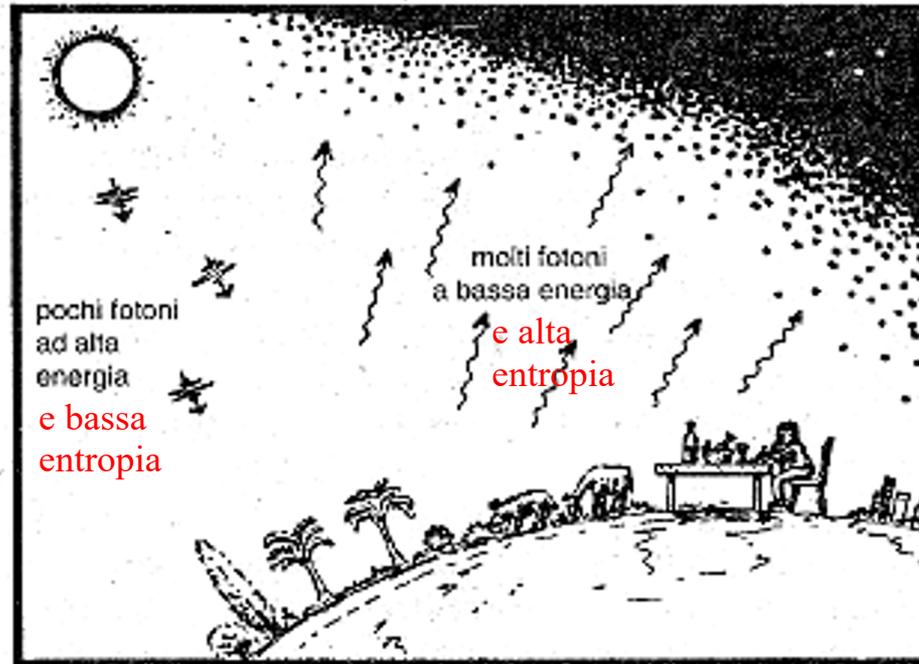
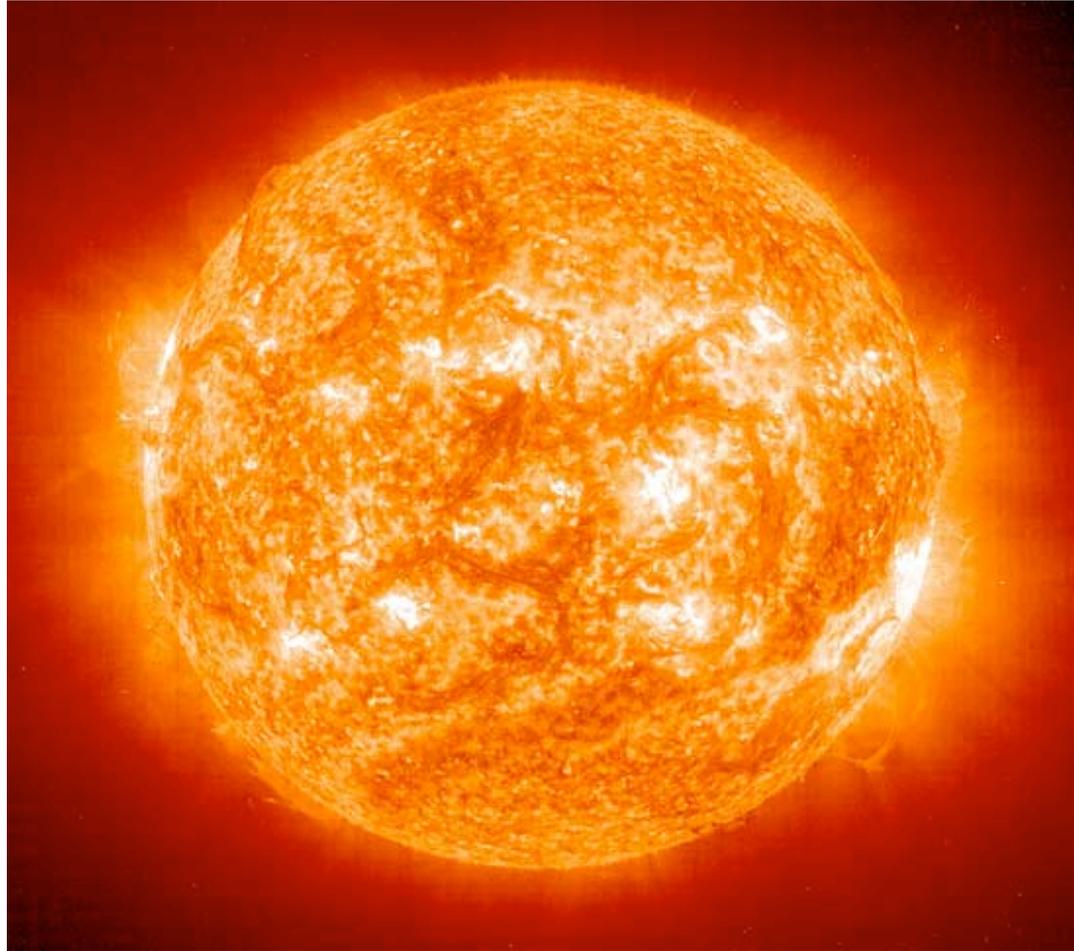
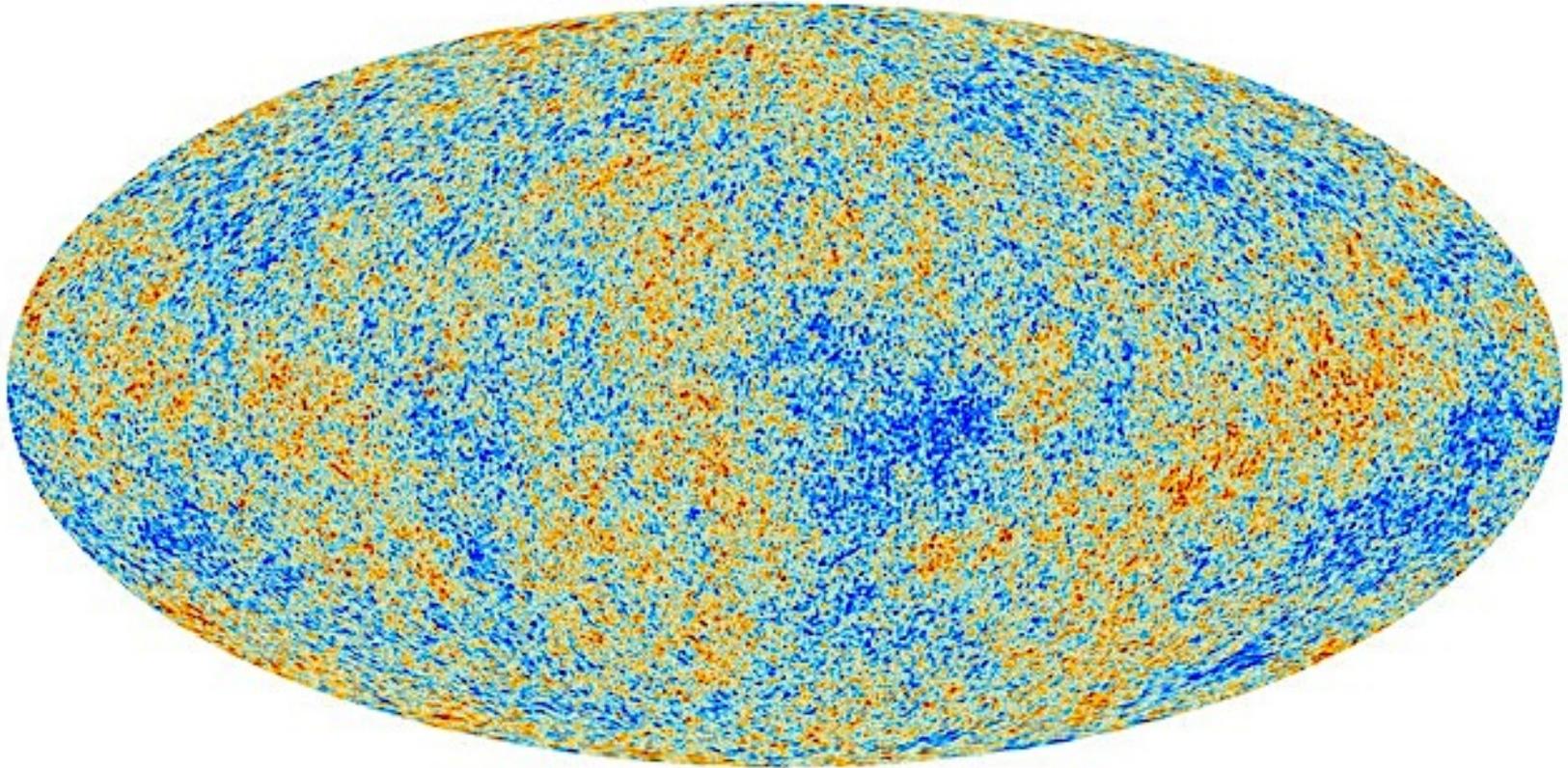


Figura 7.7. In che modo sfruttiamo il fatto che il Sole è un punto caldo nel buio dello spazio.

Perché esistono dei
punti caldi nel cielo (stelle)?



La radiazione cosmica di fondo (CBR, 1964)



Cosmic microwave background seen by Planck

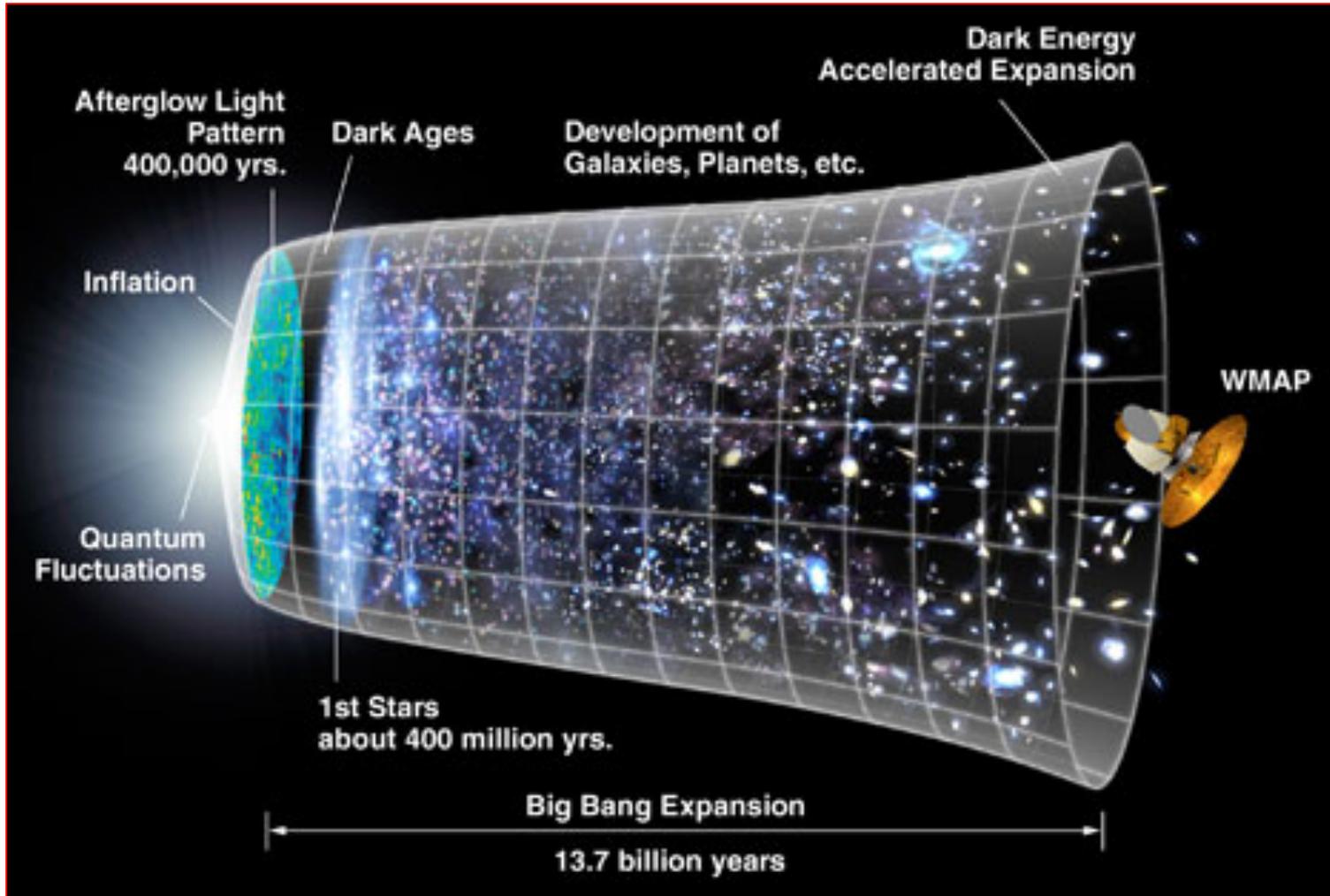
**Principali missioni
scientifiche (satelliti sonda):**

COBE (NASA 1989)

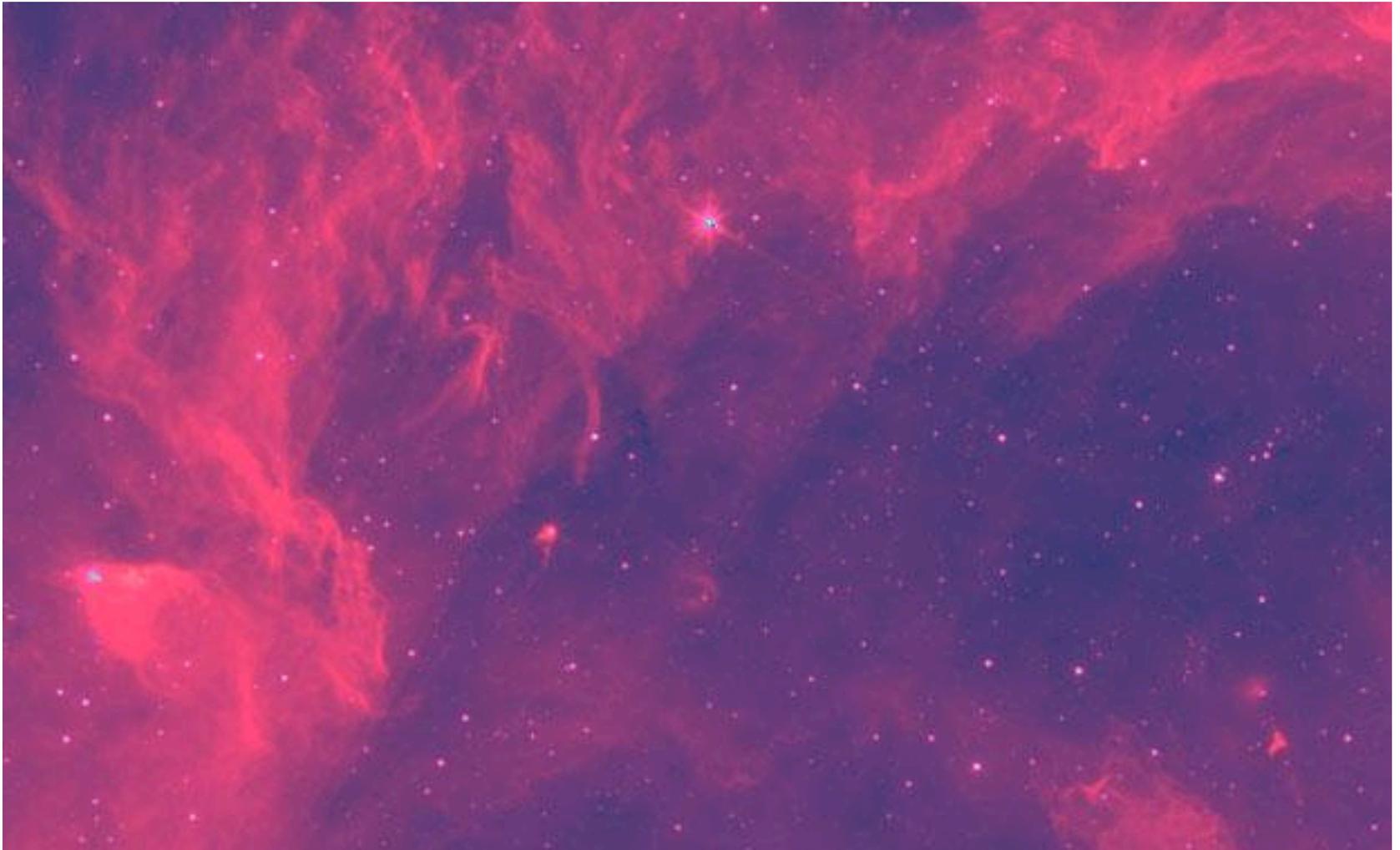
WMAP (NASA 2001)

PLANCK (ESA 2009)

Big Bang (?) e Inflazione



La gravità sembra quindi essere all'origine della bassa entropia del gas diffuso primordiale, una miscela di fotoni (CMB), protoni, elettroni, deutoni e neutrini...



Effetti sull'entropia dell'azione dei gradi di libertà gravitazionali

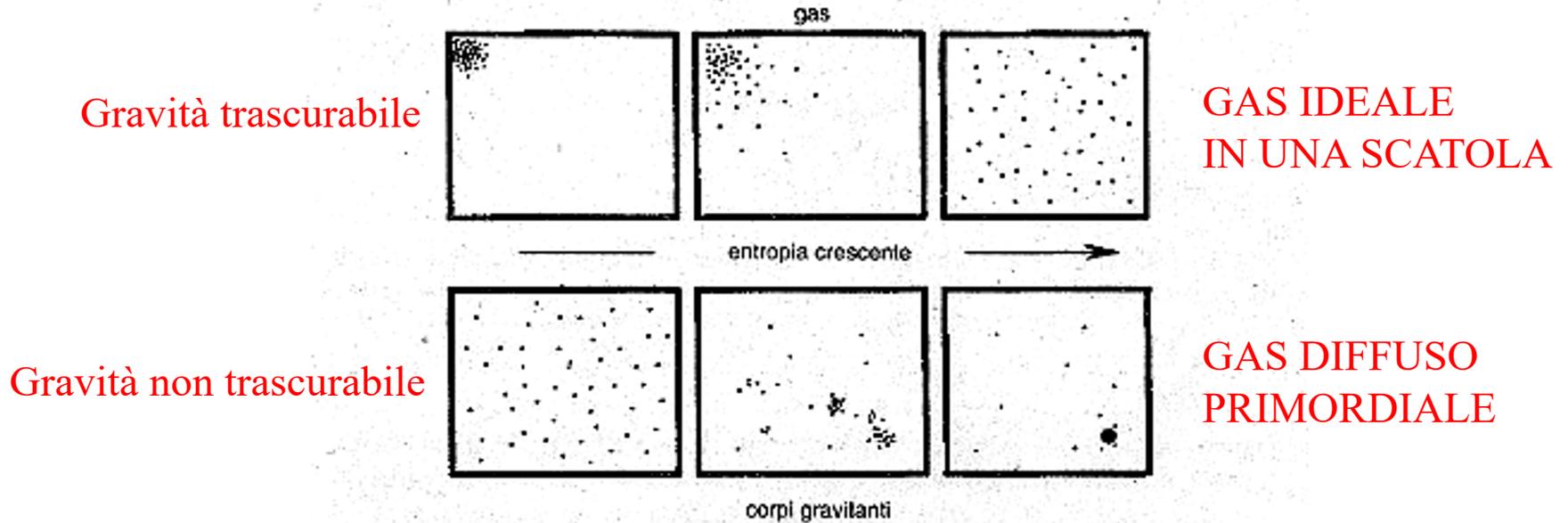
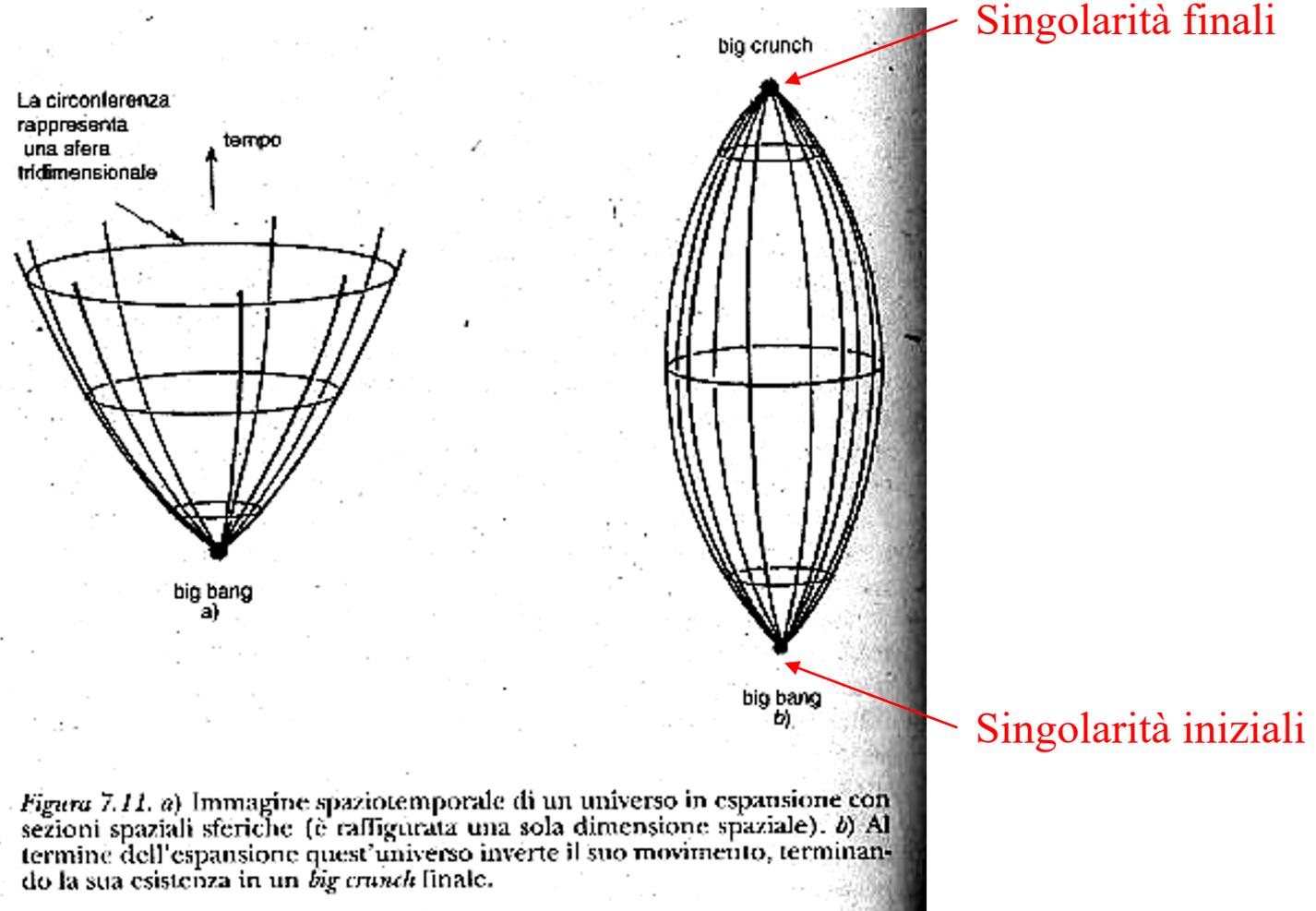


Figura 7.16. Per un gas ordinario l'aumento dell'entropia tende a rendere la distribuzione più uniforme. Per un sistema di corpi gravitanti è vero l'inverso. Un'alta entropia si consegue per mezzo della concentrazione gravitazionale, e, nella misura massima, attraverso il collasso a formare un buco nero.

Modelli di Universo di Friedman-Robertson-Walker (FRW)



Big Bang e Big Crunch (o buchi neri)

Singularità iniziali
a bassa entropia
(WEYL=0
RICCI=inf)

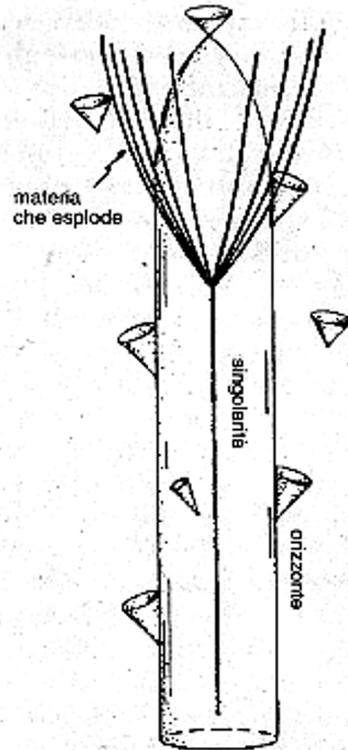


Figura 7.14. Una configurazione spaziotemporale ipotetica: un buco bianco che esplosione infine a formare materia (l'inverso temporale del buco nero della figura 7.13).

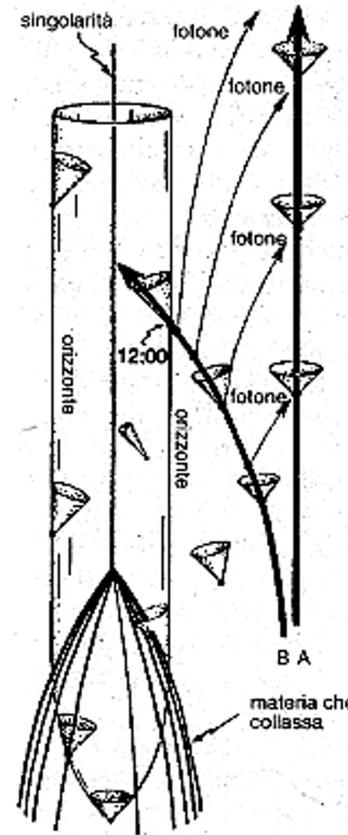
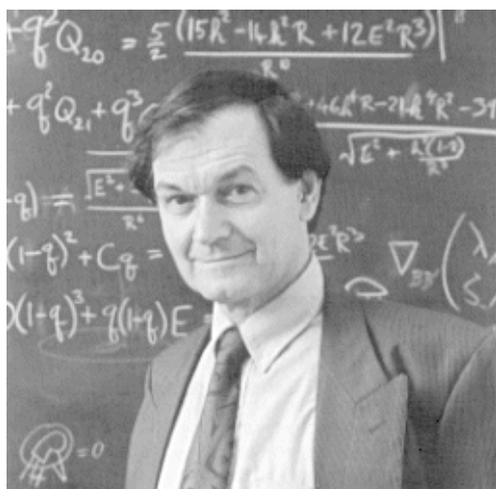


Figura 7.13. Diagramma spaziotemporale del collasso che conduce alla formazione di un buco nero.

Singularità finali
ad alta entropia
(WEYL=inf.
RICCI=0)

1992



7

LA COSMOLOGIA E LA FRECCIA DEL TEMPO

Il flusso del tempo

Nei nostri sentimenti di consapevolezza ha un ruolo centrale la sensazione dello scorrere del tempo. Noi abbiamo *l'impressione* di muoverci sempre in avanti, da un passato ben definito a un futuro incerto. Il passato è sottratto a ogni possibilità di intervento e noi non possiamo più modificarlo. È immutabile e, in un certo senso, è «fuori di noi». La conoscenza che ne abbiamo al presente proviene dalle nostre registrazioni scritte, dalle tracce mnemoniche nel nostro cervello e da ciò che ne deduciamo, ma noi non abbiamo la tendenza a dubitare della *realtà* del passato. Il passato è stato una cosa e (ora) può *essere* solo una cosa. Quel che è stato è stato, e non ci si può più far nulla. Il futuro, invece, sembra ancora indeterminato. Potrebbe essere una cosa oppure un'altra. Forse questa «scelta» è fissata completamente da leggi fisiche, o forse dipende in parte dalle nostre decisioni (o da Dio); ma questa «scelta» *sembra* debba ancora essere fatta. Pare che attualmente ci siano solo *potenzialità* circa quella che sarà la «realtà» del futuro. Mentre noi percepiamo coscientemente il passare del tempo, la parte più immediata di questo futuro vasto e apparentemente indeterminato si realizza continuamente e fa in tal modo il suo ingresso nel passato ormai imm modificabile. A volte possiamo avere la sensazione che persino *noi* siamo stati personalmente «responsabili» di qualcosa che ha influito sulla scelta di quel particolare futuro potenziale che si è realizzato, ed è stato reso permanente nella realtà del passato. Più spesso ci sentiamo spettatori impotenti, forse grati di vederci sollevati da ogni responsabilità, quando, inesorabilmente, l'estensione del passato consolidato avanza in un futuro incerto.

La fisica, però, a quanto sappiamo, ci narra una storia diversa. Tutte le equazioni della fisica confermate da successi spesso

L'incredibile vincolo WEYL=0

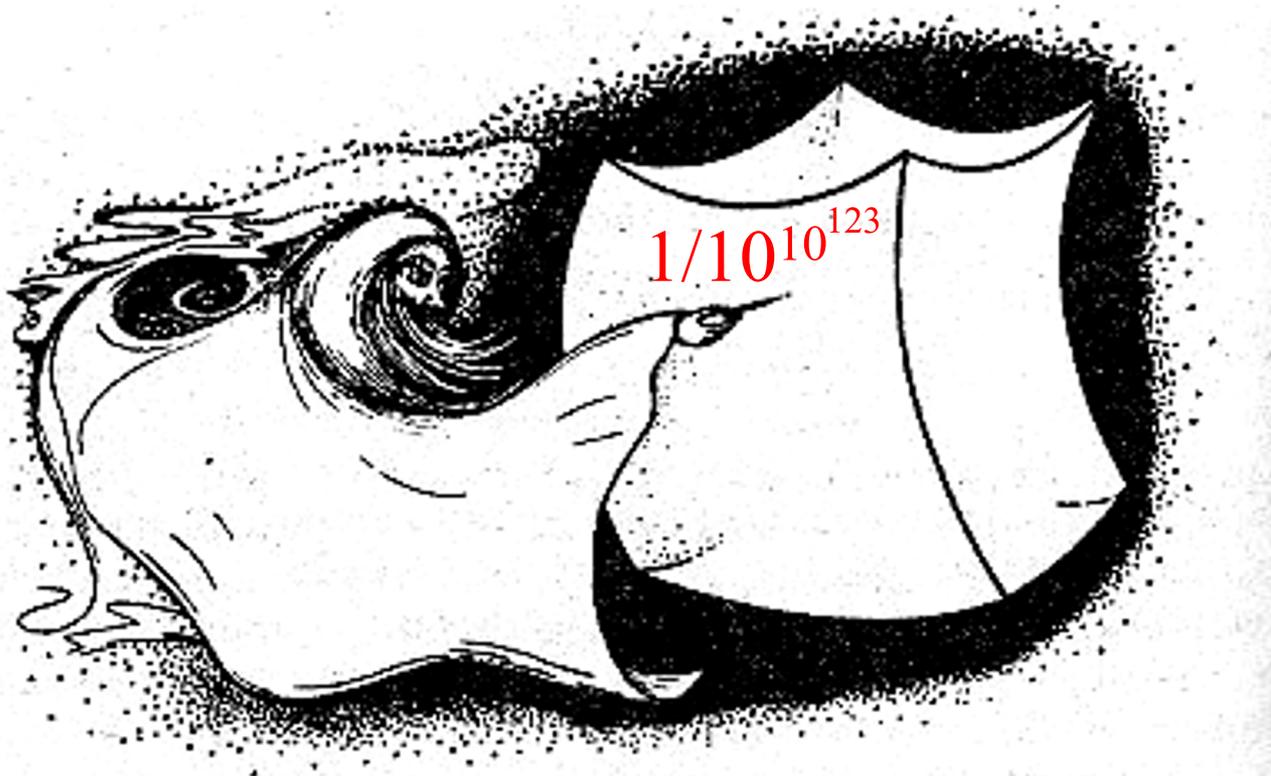


Figura 7.19. Per produrre un universo simile a quello in cui viviamo, il Creatore avrebbe dovuto mirare a un volume assurdamamente piccolo dello spazio delle fasi degli universi possibili: circa $1/10^{10^{123}}$ dell'intero volume per la situazione considerata. (Lo spillo, e il punto a cui mira il Creatore, non sono disegnati in scala)

L'enigma di Riccioli d'Oro

Perché viviamo in un universo favorevole alla vita?



“L’universo sembra indubbiamente progettato con un elevato livello di ingegnoserità. E anche se in linea di principio potrebbe non esserci nessuna ragione per cui le cose siano come sono, bisognerebbe comunque rispondere alla domanda: come è possibile che un universo veramente assurdo ne simuli in modo così convincente uno dotato di senso?”

Paul C.W. Davies

