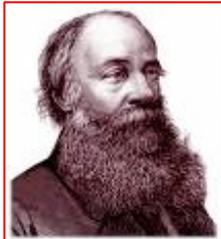


Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

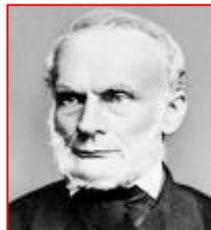
Introduzione alla Meccanica Statistica



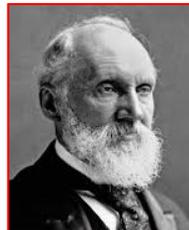
S.Carnot



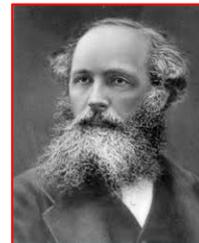
J.Joule



R.Clausius



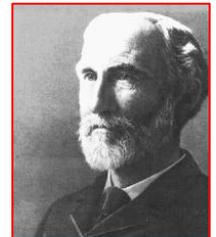
L.Kelvin



J.C.Maxwell



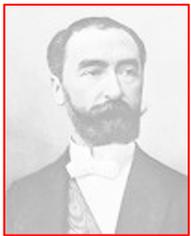
L.Boltzmann



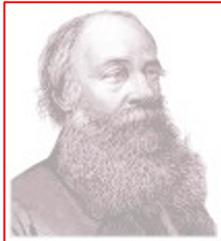
J.W.Gibbs

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

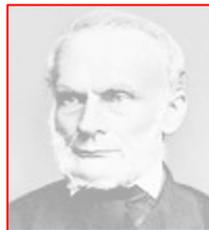
Meccanica Statistica secondo Boltzmann:
Equazione del trasporto e Teorema H



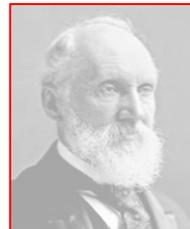
S.Carnot



J.Joule



R.Clausius



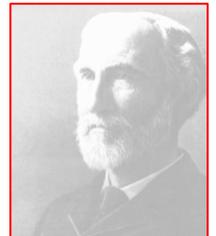
L.Kelvin



J.C.Maxwell



L.Boltzmann



J.W.Gibbs

Prima di Boltzmann:

Entropia come misura dell'**incapacità** di un sistema termodinamico di usare la propria energia per compiere lavoro utile



Dopo Boltzmann:

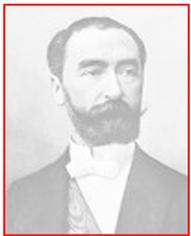
Entropia come misura del grado di **disordine** (legato al numero di possibili stati microscopici) di un sistema termodinamico

Ludwig Boltzmann è stato il primo scienziato a capire che il secondo principio della termodinamica non è una legge rigorosa della natura ma ha una validità **meramente statistica**: come emergerà più chiaramente dallo studio della **Teoria degli Ensemble di Gibbs**, la ragione profonda di ciò risiede nel fatto che **l'entropia deve essere considerata una misura del grado di disordine di un sistema**.

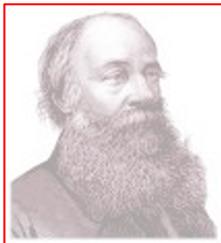
Come abbiamo visto anche nel docufilm a lui dedicato, secondo **Boltzmann**, il motivo per cui il calore fluisce dai corpi più caldi a quelli più freddi, per cui è facile trasformare lavoro in calore ma non viceversa o per cui i vasi rotti non si ricompongono da soli è legato esclusivamente al fatto che **il disordine è molto (ma davvero molto!!!) più probabile dell'ordine**. Dunque in natura è **estremamente** improbabile (anche se in linea di principio **non impossibile!**) osservare **processi spontanei** che facciano **diminuire il livello di disordine** di un sistema isolato, cioè che ne facciano diminuire l'entropia!

Parte 3: Sistemi Dinamici a molti gradi di libertà

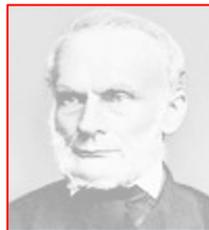
Meccanica Statistica secondo Gibbs: la Teoria degli Ensemble



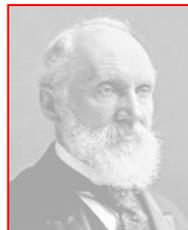
S.Carnot



J.Joule



R.Clausius



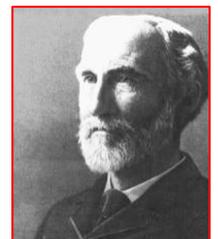
L.Kelvin



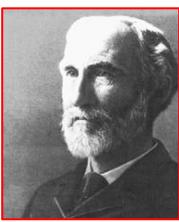
J.C.Maxwell



L.Boltzmann



J.W.Gibbs

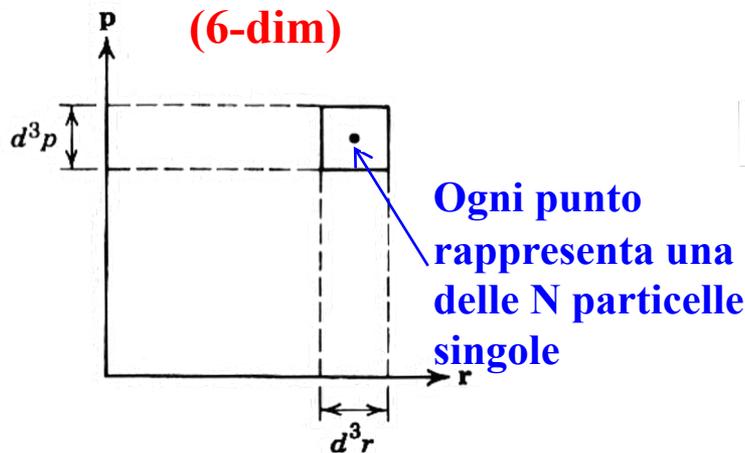


L'approccio statistico di Gibbs: il ritorno allo Spazio delle Fasi!

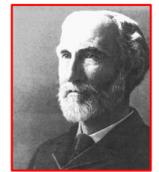
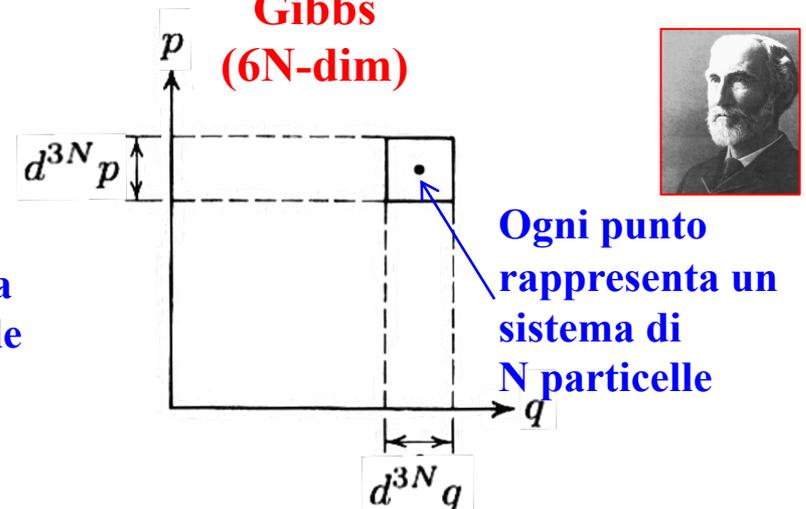
Josiah Willard Gibbs
(1839-1903)

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)



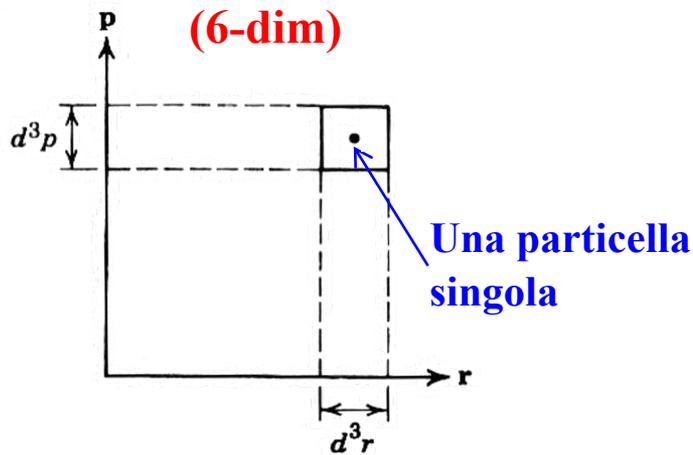
Elemento di volume nello Spazio Γ di Gibbs ($6N$ -dim)



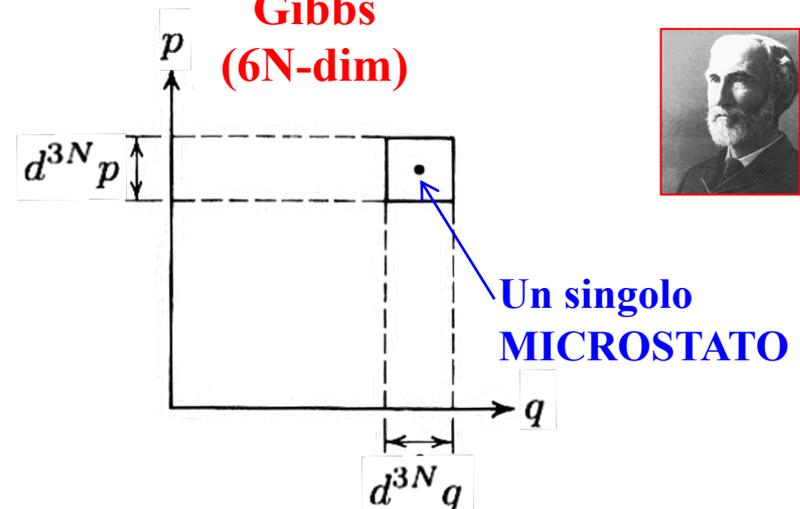
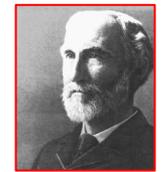
La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

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 **microstatì** due punti rappresentativi distinti) ma che soddisfano le stesse condizioni macroscopiche.

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



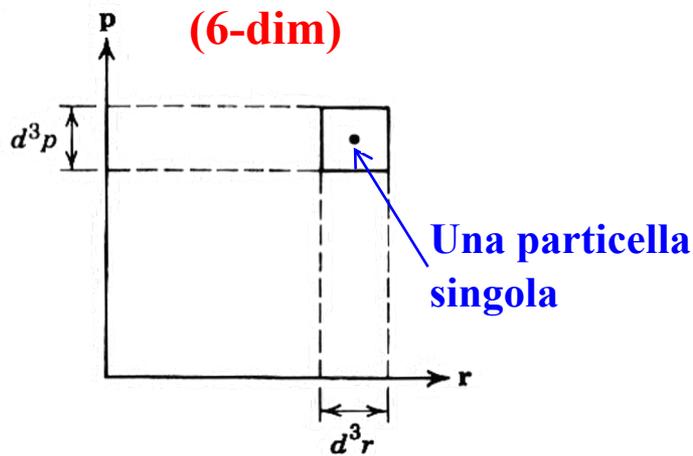
**Elemento di volume
nello Spazio Γ di
Gibbs
(6N-dim)**



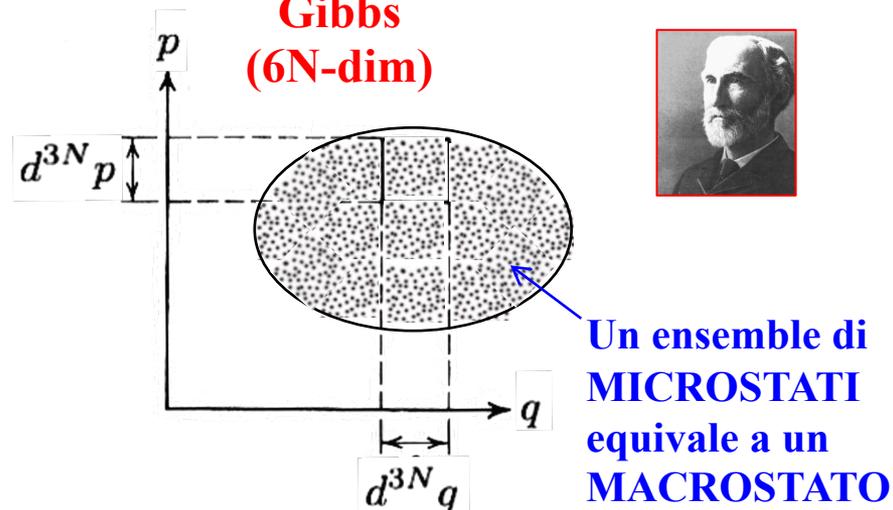
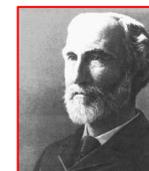
La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

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 **microstatì** 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**

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



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



Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni (macrostati) 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

fare 2

fare 3

fare 4

fare 5

fare 6

fare 7

fare 8

fare 9

fare 10

fare 11

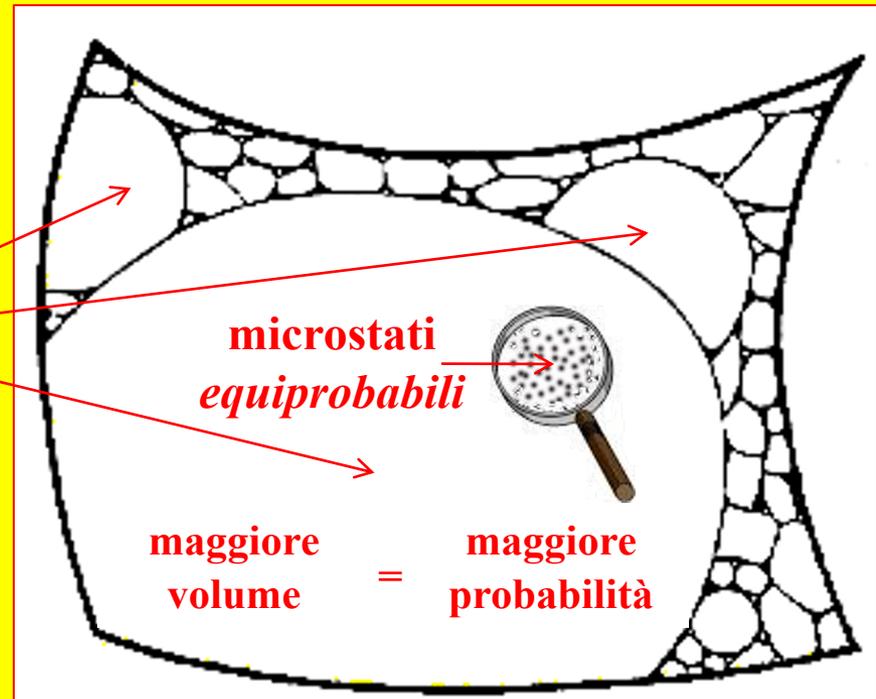
fare 12

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!**



Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni (macrostati) 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



RELAZIONE CON I CONCETTI DI ORDINE E DISORDINE

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



Immaginate di mescolare un mazzo di carte e poi di disporle su un tavolo...

Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni (macrostati) 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 $6 \times 6 = 36$.

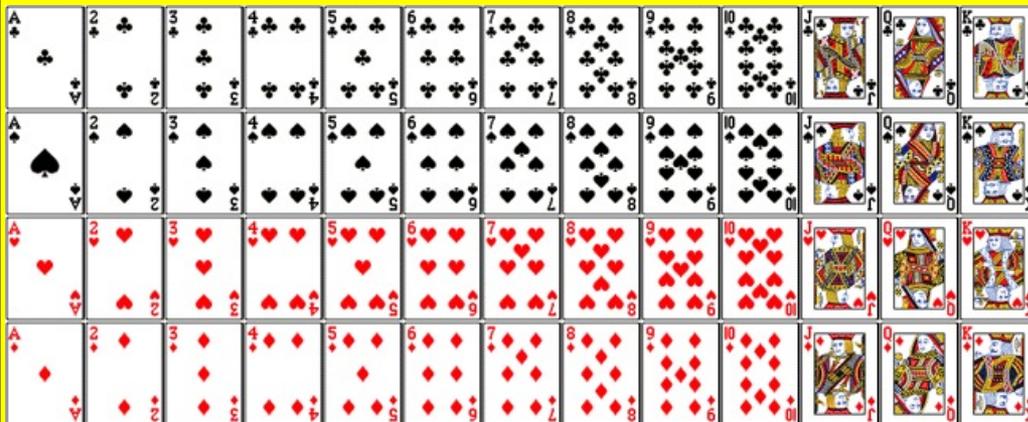
Assumendo che tutti i microstati siano equiprobabili ($p=1/36$), il macrostato "7" sarà più probabile degli altri in quanto può realizzarsi in 6 modi diversi!

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

RELAZIONE CON I CONCETTI DI ORDINE E DISORDINE

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 (molto probabile!)

Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni (macrostati) 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

RELAZIONE CON I CONCETTI DI ORDINE E DISORDINE

Un ultimo esempio: analogia con l'ordine di una stanza...



C'è un solo modo (più o meno) di tenere la stanza in ordine...



...ma ci sono infiniti modi di tenerla in disordine...

Analogia con lo spazio delle possibili combinazioni (macrostati) 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

RELAZIONE CON I CONCETTI DI ORDINE E DISORDINE



"Tutte le famiglie felici si assomigliano fra loro, ogni famiglia infelice è infelice a suo modo"

Lev Tolstoj
Anna Karenina

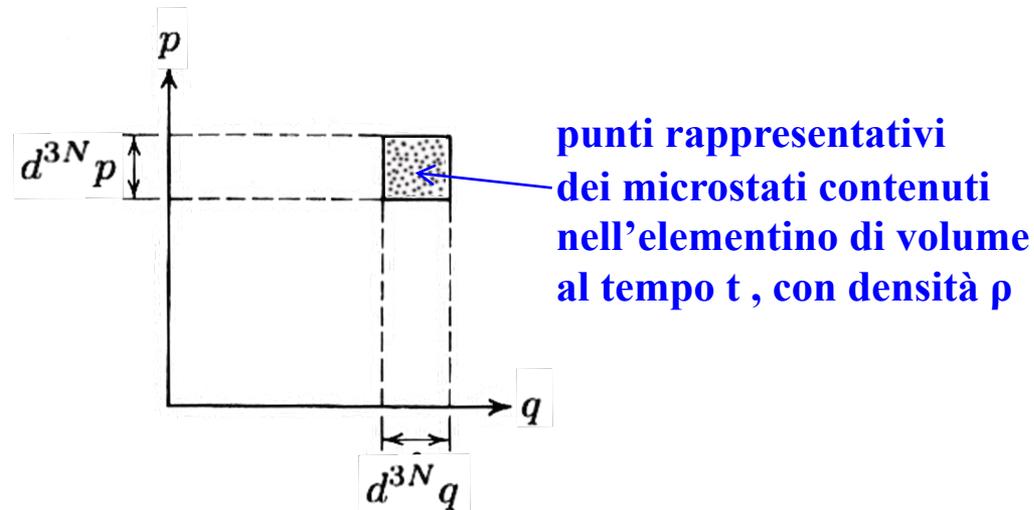
La Funzione Densità di Gibbs

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)**



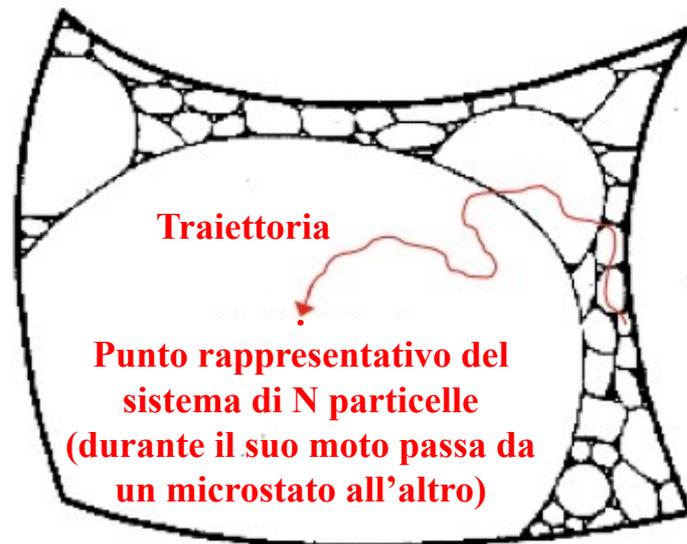
Traiettoria del Sistema nello Spazio delle Fasi

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 la densità di punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



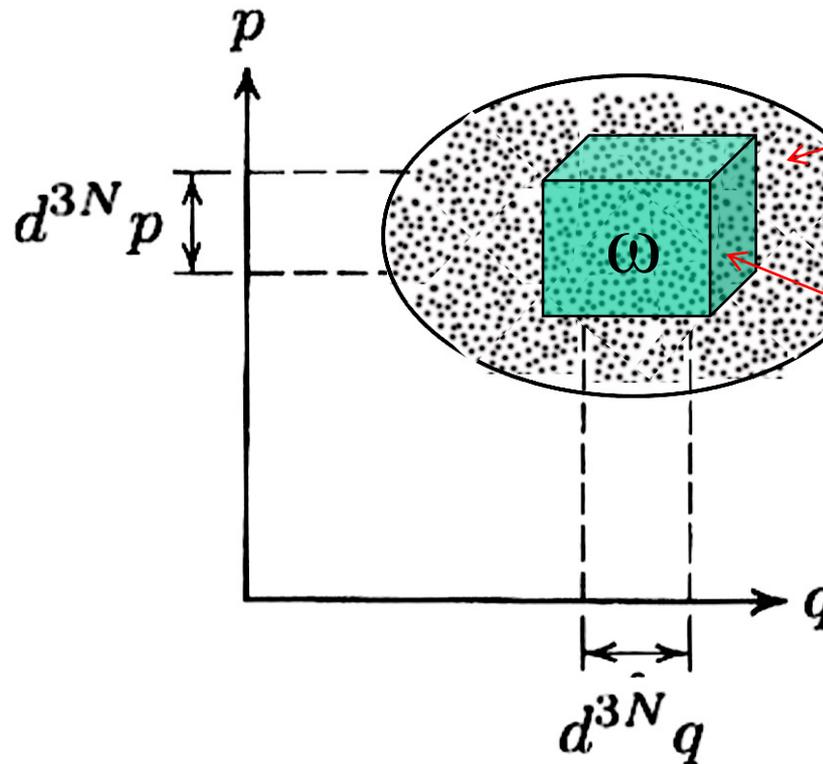
Joseph Liouville
(1809-1882)

Dimostriamo ora il seguente teorema.

TEOREMA DI LIOUVILLE

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

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



**punti rappresentativi
(microstati, ad es. possibili
condizioni iniziali) di un
ensemble, distribuiti con
una certa densità**

**(iper)volumetto
arbitrario**

Il Teorema di Liouville

(per la densità di punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



Joseph Liouville
(1809-1882)

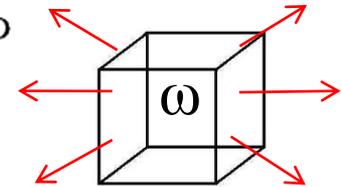
Dimostriamo ora il seguente teorema.

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 $-\frac{d}{dt} \int_{\omega} d\omega \rho = \int_S dS \mathbf{n} \cdot \mathbf{v} \rho$ Flusso di punti in uscita \vec{J} densità di corrente

Teorema della Divergenza

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

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 la densità di 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

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) \right] = 0 &\longrightarrow -\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{v}\rho) = \sum_{i=1}^{3N} \left[\frac{\partial}{\partial p_i} (\dot{p}_i \rho) + \frac{\partial}{\partial q_i} (\dot{q}_i \rho) \right] \\ &= \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) + \sum_{i=1}^{3N} \rho \left(\cancel{\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}} + \cancel{\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i}} \right) \end{aligned}$$

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 la densità di punti rappresentativi di una distribuzione di condizioni iniziali)



Joseph Liouville
(1809-1882)

Punto di vista
Euleriano

Il teorema di Liouville è equivalente all'affermazione

Punto di vista Lagrangiano

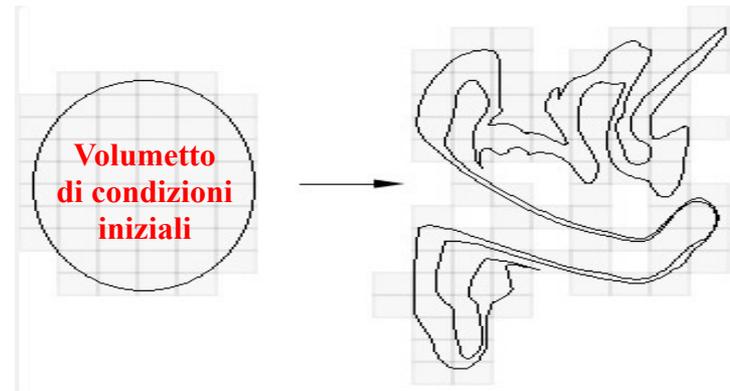
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \longrightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0$$

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.

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

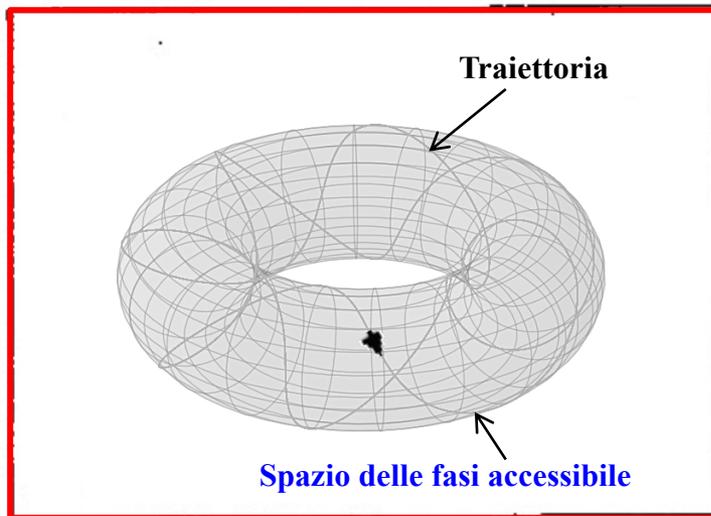
$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \equiv \text{div}(f) = 0$$



L'Ipotesi Ergodica per i sistemi isolati

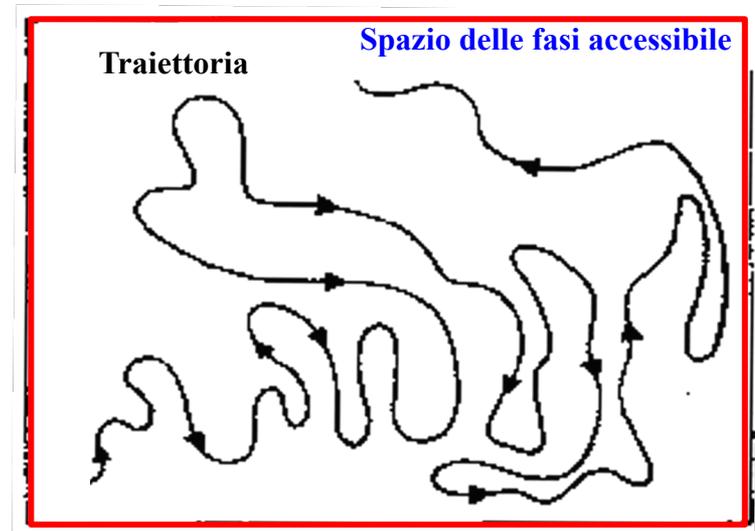
Sotto certe condizioni, si può dimostrare il *teorema ergodico*, il quale dice che se si attende per un tempo sufficientemente lungo, il luogo geometrico descritto dal punto rappresentativo di un sistema ricoprirà l'intero spazio delle fasi accessibile. Più precisamente, esso dice che il punto rappresentativo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

Sistema conservativo a pochi gradi di libertà



Ritratto dello spazio delle fasi del punto rappresentativo di un **flusso conservativo integrabile a due gradi di libertà (4D)**. La traiettoria è limitata alla regione dello spazio delle fasi accessibile, costituito dalla superficie del toro ad energia costante: se l'orbita è quasi-periodica, la traiettoria è **ergodica** e ricopre uniformemente tutta la superficie del toro.

Sistema isolato a molti gradi di libertà

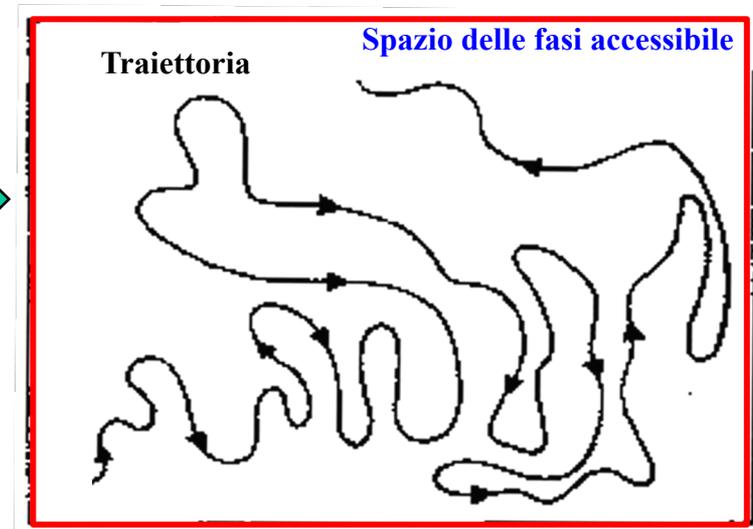
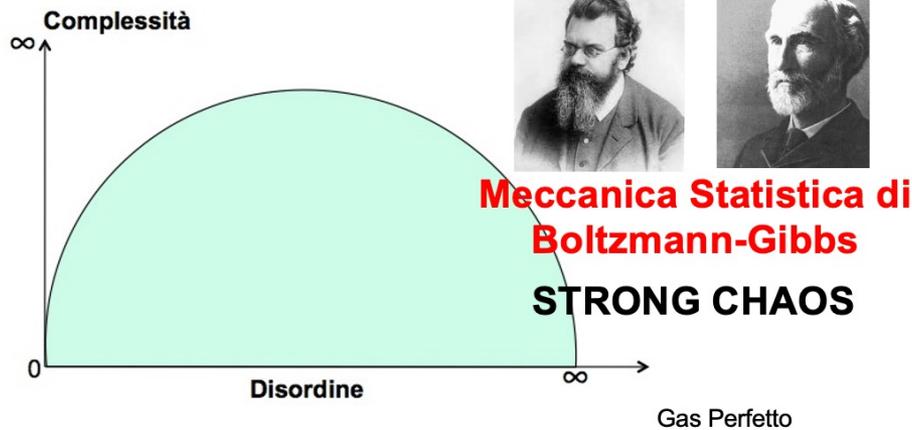


Ritratto dello spazio delle fasi del punto rappresentativo dell'**insieme delle molecole di un gas**. Qui regna incontrastato il caos e la traiettoria esplora, a lungo andare, ogni regione dello spazio delle fasi accessibile (una iper-superficie chiusa ad energia costante): anche questa volta la traiettoria del punto rappresentativo del sistema è **ergodica**.

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. 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 dell'insieme delle molecole di un gas. Qui regna incontrastato il caos e la traiettoria esplora, a lungo andare, ogni regione dello spazio delle fasi accessibile (una iper-superficie chiusa ad energia costante): anche questa volta la traiettoria del punto rappresentativo del sistema è **ergodica**.

Media Temporale e Media di Ensemble

Media temporale

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

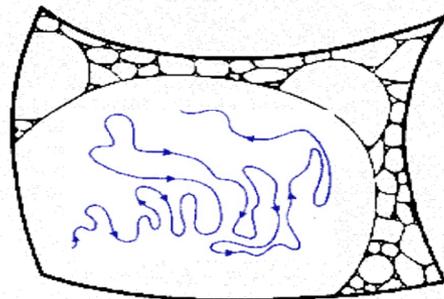
Occorrerebbe risolvere le 3N equazioni di Hamilton!

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

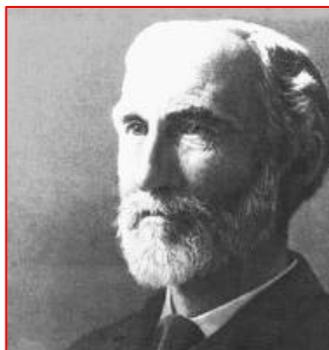
In questo caso la media di una certa funzione $f(t)$, corrispondente ad una data grandezza osservabile, viene calcolata su tutti e soli i **microstati** che il sistema ha attraversato durante l'intervallo di tempo T . Per sistemi composti da un numero N molto grande di particelle, tentare di seguire l'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, all'equilibrio 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'intero ensemble** formato da tutti i punti dello spazio delle fasi che rappresentano le *copie mentali* del nostro sistema macroscopico:

Media di Ensemble
(di Gibbs)

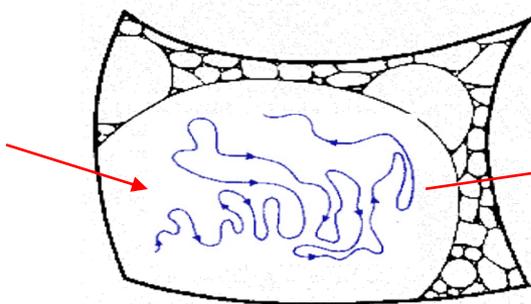


$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q)}$$



Meccanica Statistica Classica di Boltzmann-Gibbs (BG) all'Equilibrio in Ensemble Microcanonico

Ensemble
corrispondente
all'equilibrio
termodinamico



Rappresenta il
macrostato di un
sistema isolato in
condizioni di
equilibrio

Sistema
Termodinamico
Isolato

N, V, E

Meccanica Statistica Classica all'Equilibrio per un sistema isolato

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

$$\begin{aligned} N &\approx 10^{23} && \text{molecole} \\ V &\approx 10^3 && \text{volumi molecolari} \end{aligned}$$

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

L'Ensemble Microcanonico e il Postulato dell'Equiprobabilità a Priori:

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 $\rho(p, q, t)$.

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 .

L'Ensemble Microcanonico e il Postulato dell'Equiprobabilità a Priori:

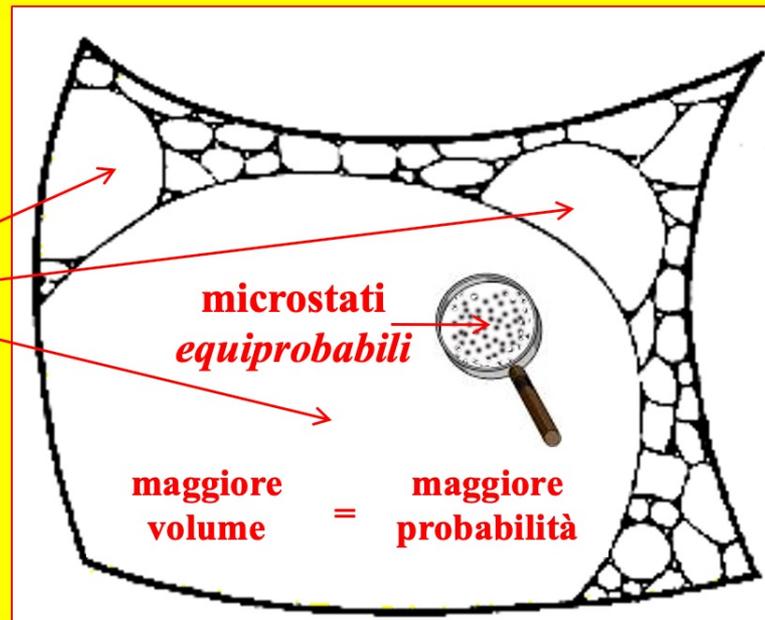
Di un sistema macroscopico non abbiamo né mezzi, né motivi per accertare lo stato ad ogni istante, ci interessano unicamente poche sue proprietà macroscopiche. In particolare, richiediamo solamente che il sistema abbia N particelle, un volume V ed un'energia tra E e $E + \Delta$. Queste condizioni sono 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 $\rho(p, q, t)$

LO SPAZIO DELLE FASI DI GIBBS PER UN SISTEMA ISOLATO

Sappiamo che 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

Nell'ipotesi che tutti i microstati siano **equiprobabili**, valida per un sistema isolato, il **volume** di un ensemble (microcanonico) sarà dunque proporzionale alla **probabilità del macrostato** che esso rappresenta!



Funzione di Partizione Microcanonica ed Entropia

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

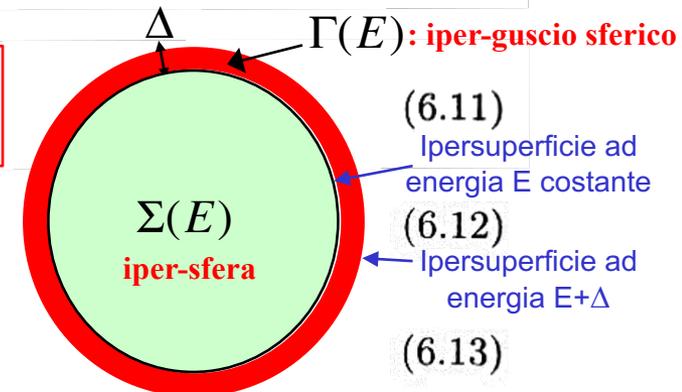
$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

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

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

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

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



(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

(dato un set di parametri λ)

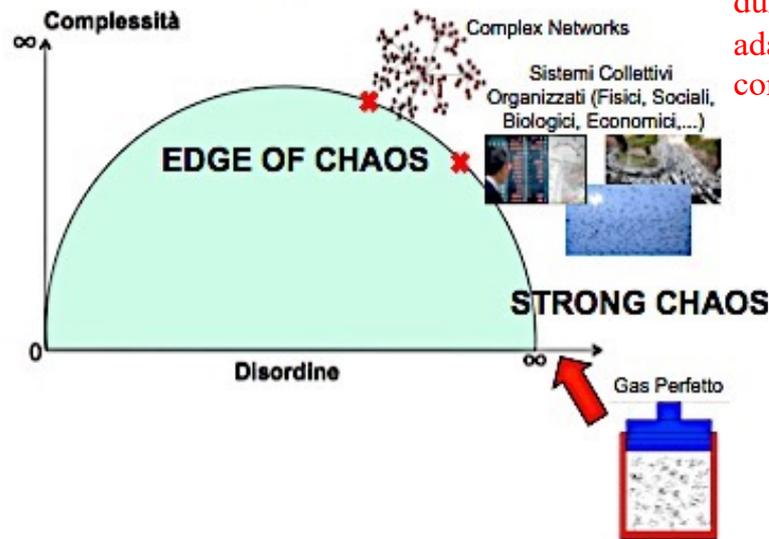
Estensività: $S(N, \lambda) \approx NS(\lambda)$ per $N \rightarrow \infty$

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

Quindi, in realtà, la proprietà (a) fa riferimento all'**additività** dell'entropia (6.15), più che alla sua **estensività**. Infatti l'estensività è una **proprietà fisica** (che va testata sperimentalmente e deve caratterizzare appunto le grandezze estensive, come l'entropia o l'energia) mentre l'additività è una **proprietà formale** (che dipende cioè dalla forma matematica della grandezza fisica considerata).



Meccanica Statistica Generalizzata di Tsallis



Vedremo che in assenza di *strong chaos* l'entropia di Boltzmann-Gibbs, formalmente additiva, non sarà più estensiva, dunque non sarà l'entropia adatta a descrivere sistemi complessi all'*edge of chaos*.



Meccanica Statistica di Boltzmann-Gibbs

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.

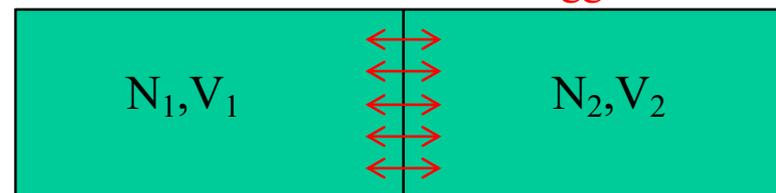
additiva!

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.

Interazione a corto raggio!



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 .

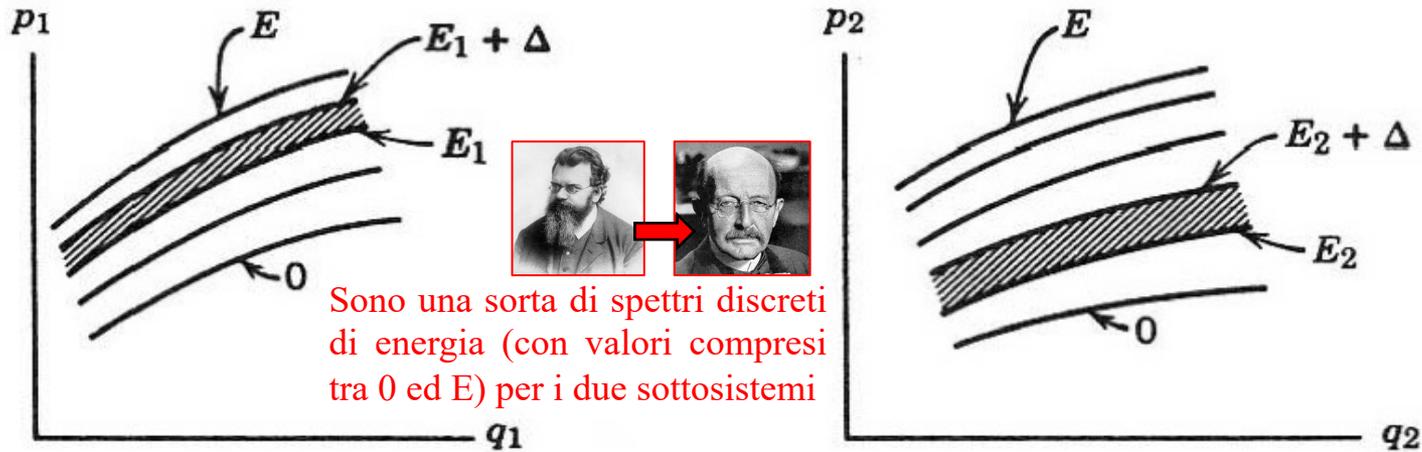


Figura 6.1
L'ensemble microcanonico dei due sottosistemi.

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 $\Delta \ll E$. 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 **indipendenti**

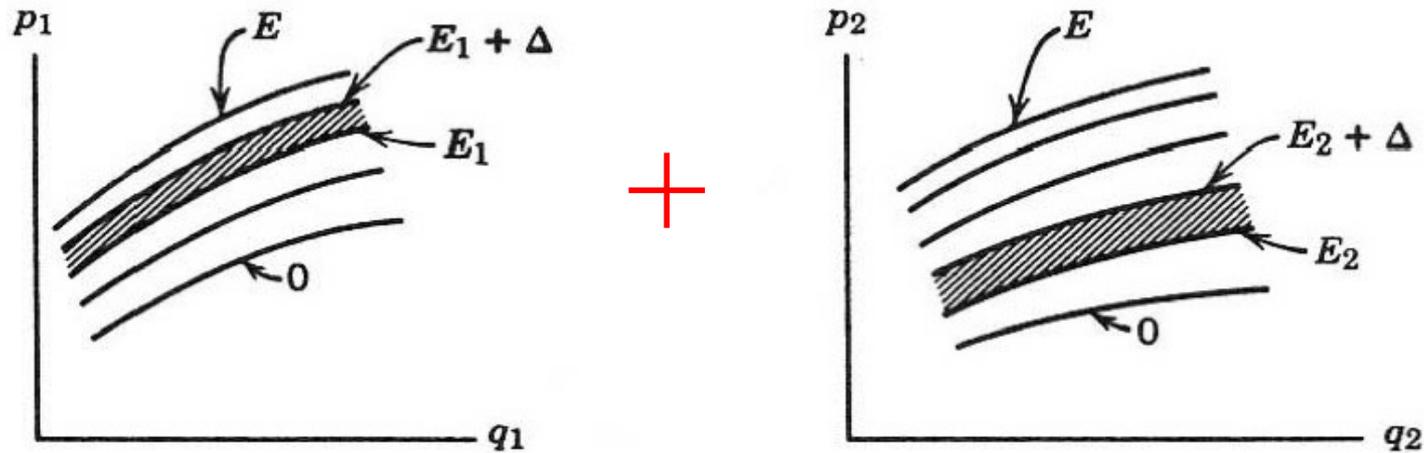


Figura 6.1

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 **indipendenti**

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

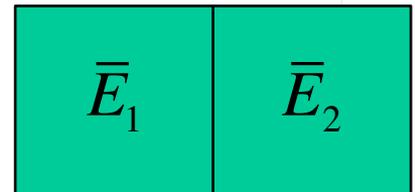
$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (6.19)$$

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 $N_2 \rightarrow \infty$

Si assume
l'estensività
di S_1, S_2 ed E

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

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

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

additiva!
che dimostra la proprietà estensiva dell'entropia. ■