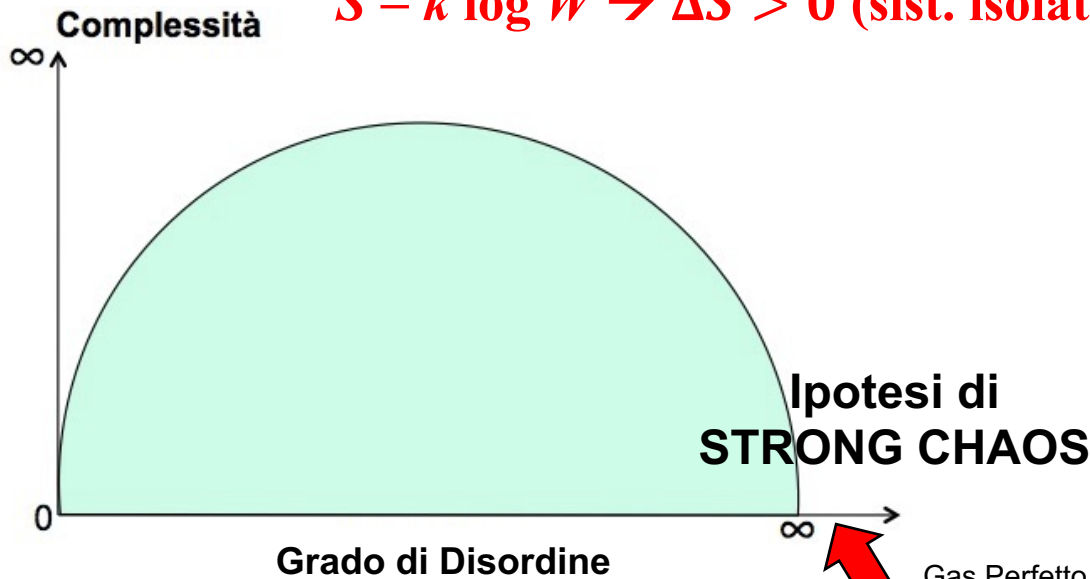


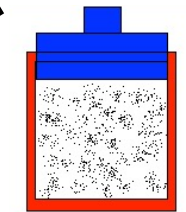
# La Meccanica Statistica secondo Boltzmann: Teoria Cinetica, Equazione del Trasporto e Teorema H

Ludwig Boltzmann è stato il primo scienziato a capire che il **secondo principio della termodinamica** (crescita dell'entropia) non è una legge rigorosa della natura ma ha una validità **meramente statistica...**

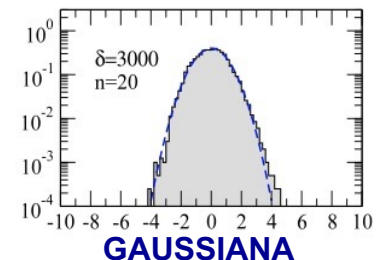
$$S = k \log W \rightarrow \Delta S > 0 \text{ (sist. isolato)}$$



Gas Perfetto



Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)

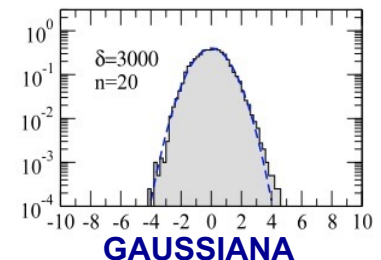
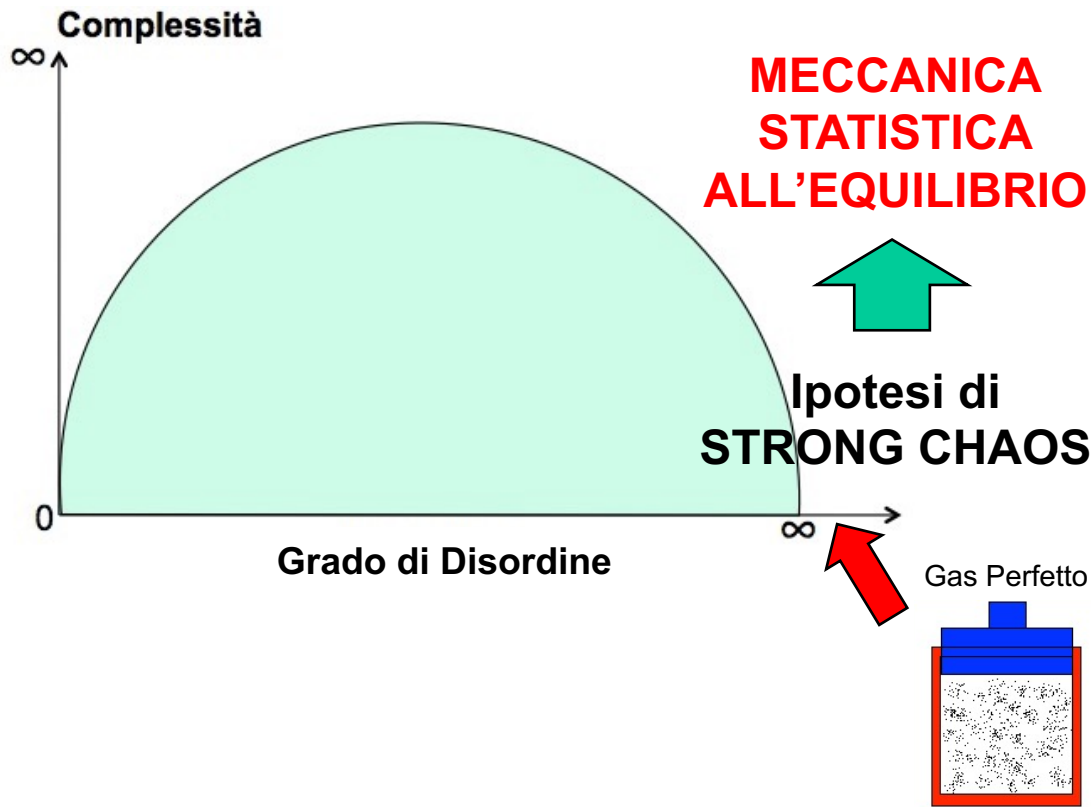


# La Meccanica Statistica secondo Boltzmann: Teoria Cinetica, Equazione del Trasporto e Teorema H

Ludwig Boltzmann è stato il primo scienziato a capire che il **secondo principio della termodinamica** (crescita dell'entropia) non è una legge rigorosa della natura ma ha una validità **meramente statistica...**

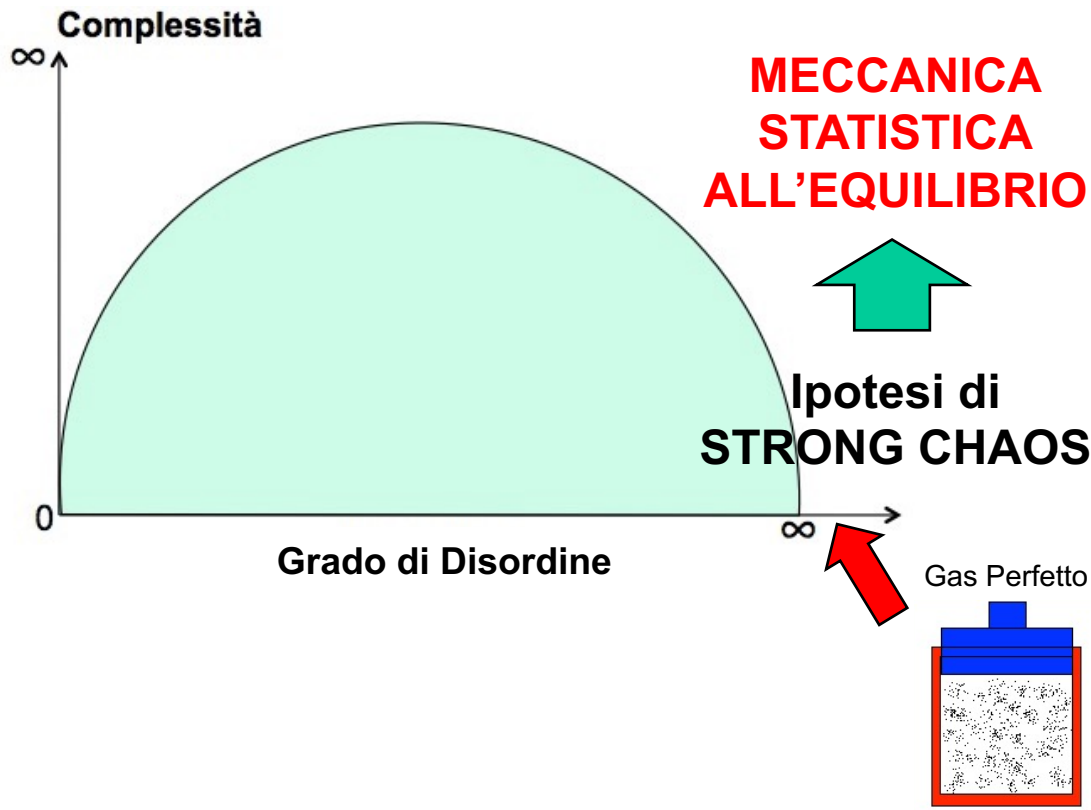


Ludwig Boltzmann  
(1844-1906)



# La Meccanica Statistica secondo Gibbs: la Teoria degli Ensemble

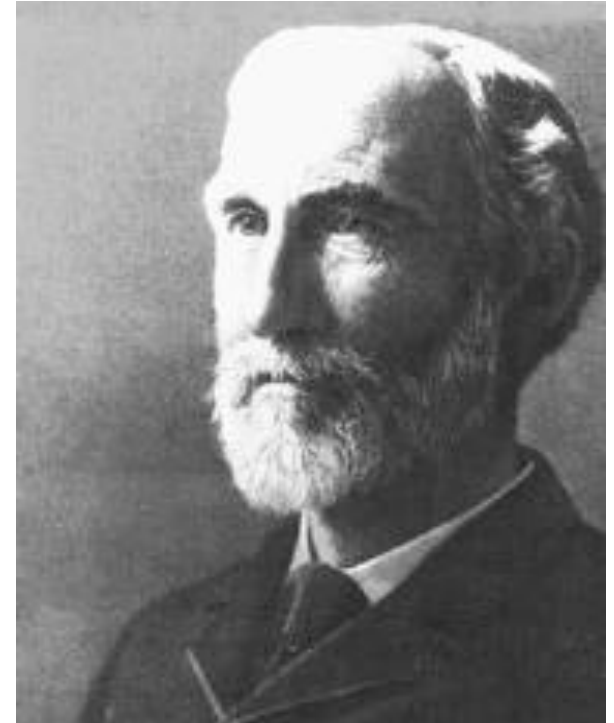
Come emergerà più chiaramente dallo studio della **Teoria degli Ensemble di Gibbs**, la ragione profonda di ciò risiede nel fatto che **l'entropia deve essere considerata una misura del grado di disordine di un sistema...**



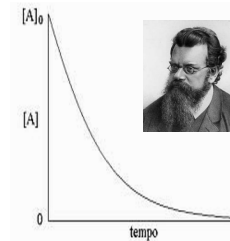
**MECCANICA  
STATISTICA  
ALL'EQUILIBRIO**

**Ipotesi di  
STRONG CHAOS**

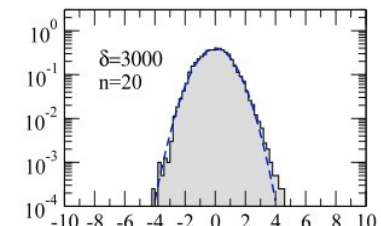
Gas Perfetto



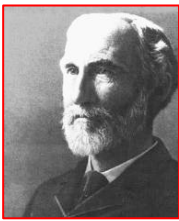
**Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)**



**ESPONENZIALE**



**GAUSSIANA**

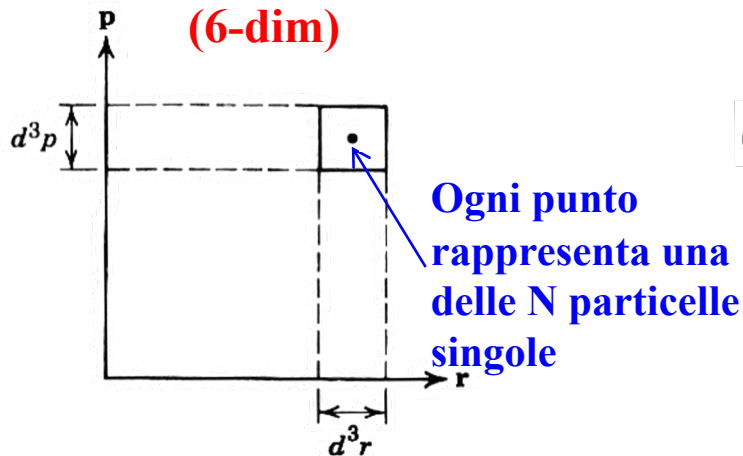


# L'approccio statistico di Gibbs: il ritorno allo Spazio delle Fasi!

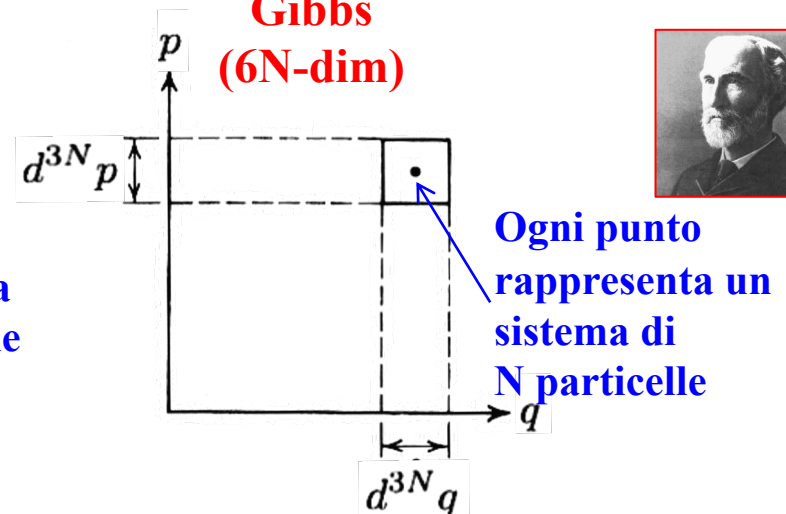
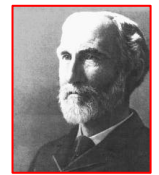
Josiah Willard Gibbs

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  $\Gamma$ , o spazio delle fasi, del sistema. Un punto dello spazio  $\Gamma$  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  $\mu$ , introdotto in precedenza, il quale si riferisce ad una particella soltanto.

## Elemento di volume nello Spazio $\mu$ di Boltzmann (6-dim)



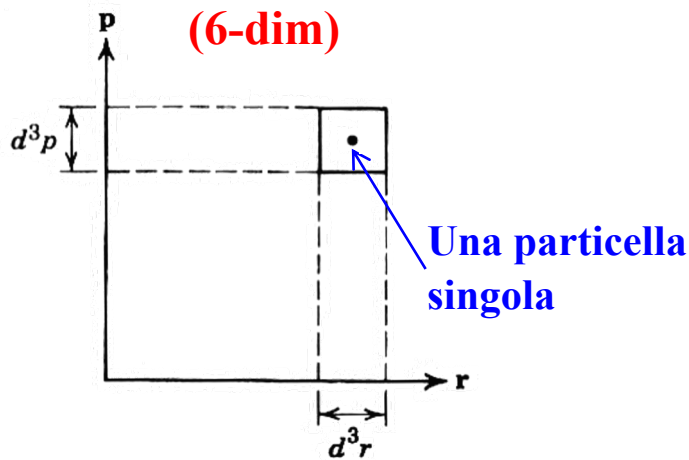
## Elemento di volume nello Spazio $\Gamma$ di Gibbs (6N-dim)



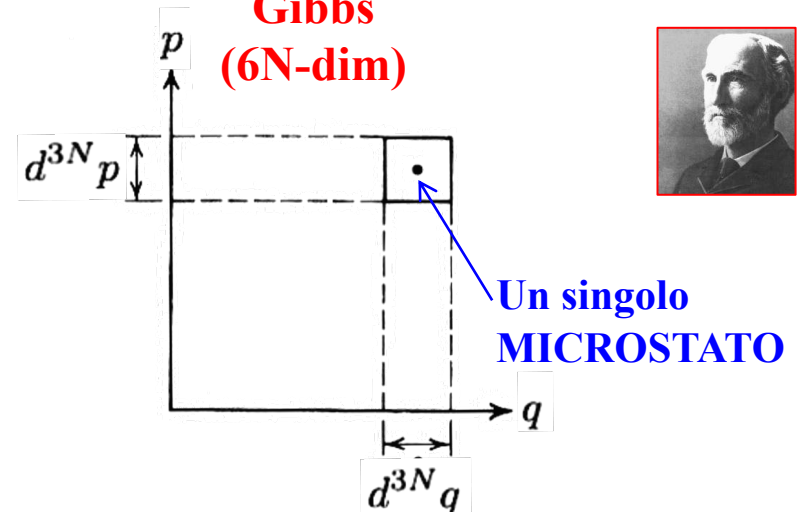
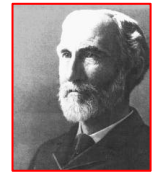
# La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

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  $1 \text{ cm}^3$  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  $\mu$  di  
Boltzmann  
(6-dim)**



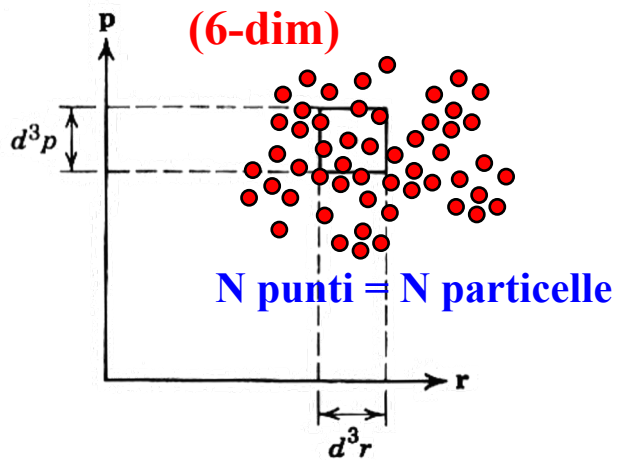
**Elemento di volume  
nello Spazio  $\Gamma$  di  
Gibbs  
(6N-dim)**



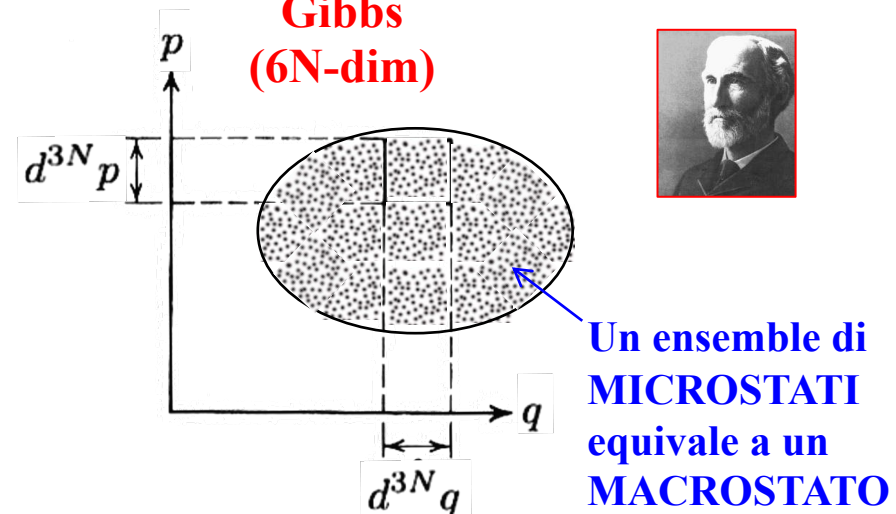
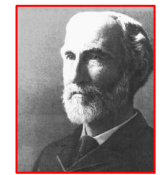
# La Teoria degli Ensemble: Macrostatì e Microstatì

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  $1 \text{ cm}^3$  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  $\Gamma$  da una distribuzione di punti rappresentativi, di solito una distribuzione continua. **macrostatì**

## Elemento di volume nello Spazio $\mu$ di Boltzmann (6-dim)



## Ensemble nello Spazio $\Gamma$ 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 (**ensembles**) di **microstati** macroscopicamente indistinguibili l'uno dall'altro.

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

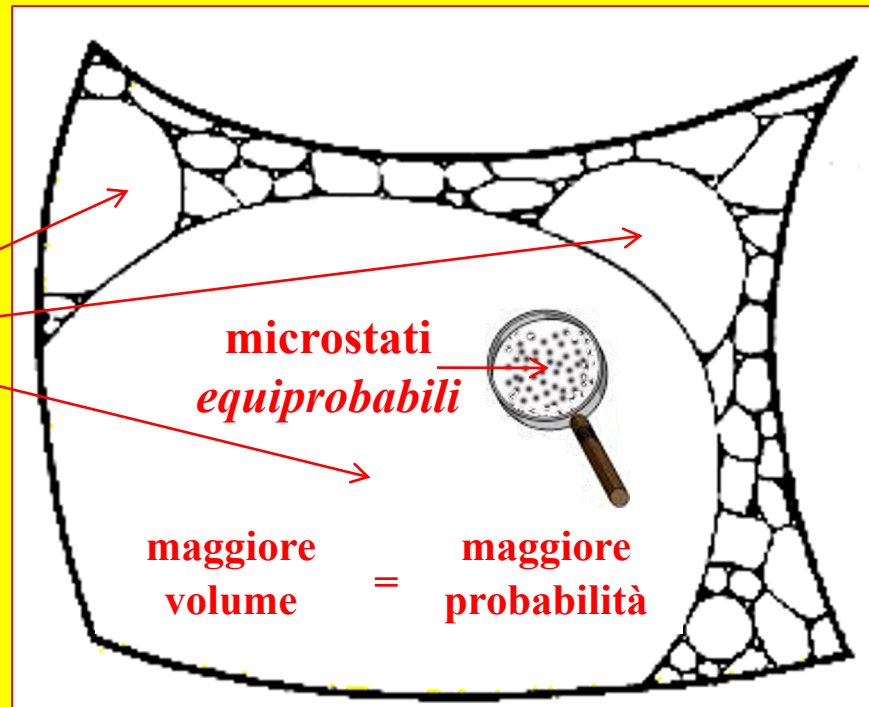
**macrostati**

**microstati  
equiprobabili**

**maggiore  
volume**

=

**maggiore  
probabilità**



## 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 (deck of cards) 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  $6 \times 6 = 36$ .

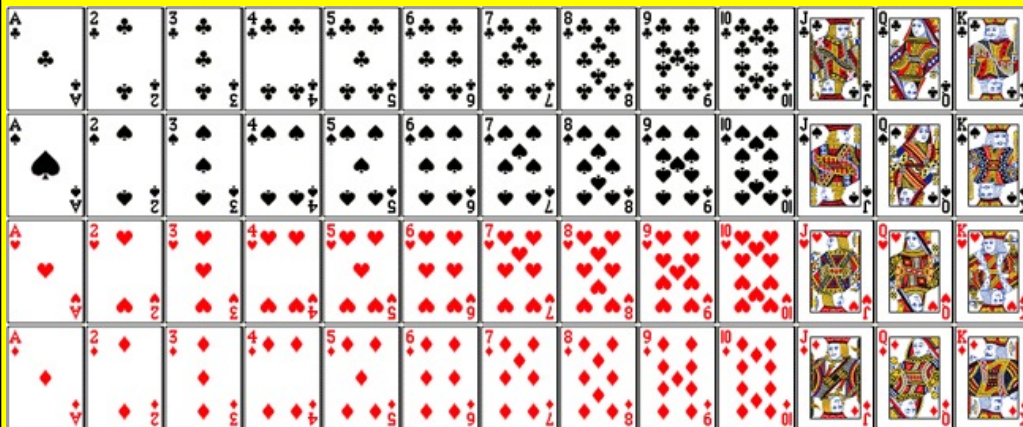
**Assumendo che tutti i microstati siano equiprobabili ( $p=1/36$ ), il macrostato "7" sarà più probabile degli altri in quanto può realizzarsi in 6 modi diversi!**

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	<b>(1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)</b>	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	<b>(1 e 6, 2 e 5, 3 e 4, 4 e 3, 5 e 2, 6 e 1)</b>	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

Oppure: analogia con l'ordine di una stanza...



C'è un solo modo (più o meno) di tenere la stanza in ordine (come piace alla mamma 😊)...



...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

Oppure: analogia con le palle da biliardo...



Ci sono relativamente pochi modi di disporre ordinatamente le palle nel triangolo iniziale...



...ma ci sono infiniti modi di disporre disordinatamente sul tavolo da biliardo...

## 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 modo SUO»

«All happy families are alike; each unhappy family is unhappy in its own way»

Lev Tolstoj  
Anna Karenina

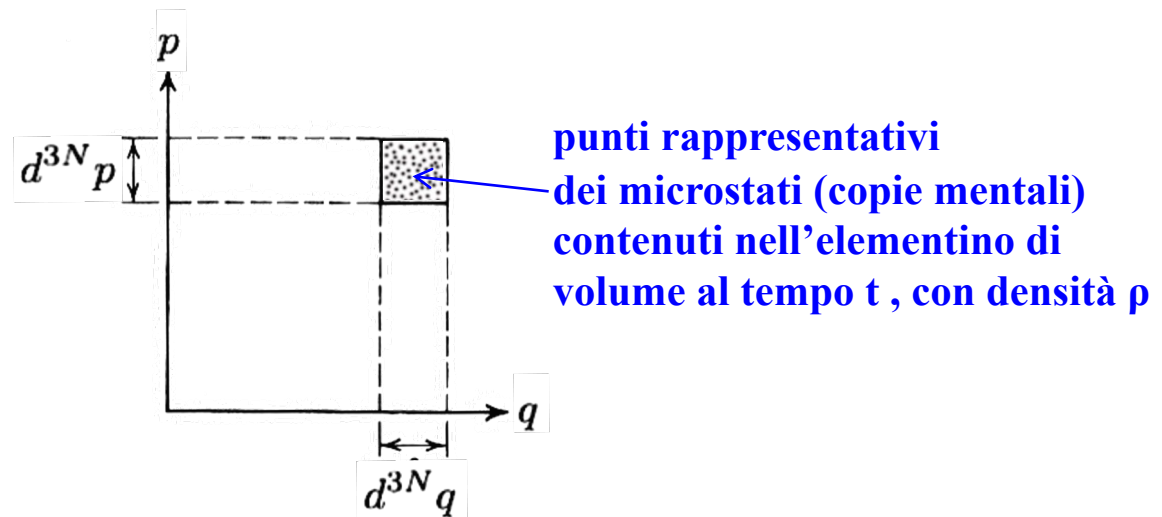
# La Funzione Densità di Gibbs

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  $\Gamma$ , 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  $\Gamma$   
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  $\Gamma$  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

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



# Il Teorema di Liouville

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



Joseph Liouville  
(1809-1882)

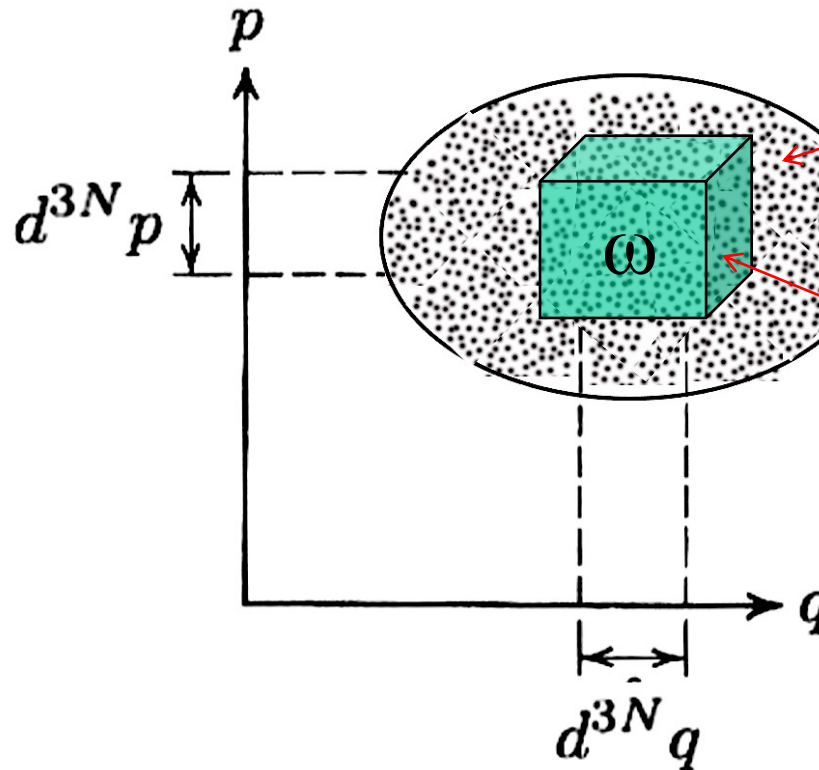
Dimostriamo ora il seguente teorema.

## TEOREMA DI LIOUVILLE

Derivata totale di  $\rho$  rispetto al tempo  $\rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0$

(3.39)

Spazio delle fasi  $\Gamma$   
di Gibbs  
( $6N$ -dim)



punti rappresentativi  
(microstati, che possono  
rappresentare 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)

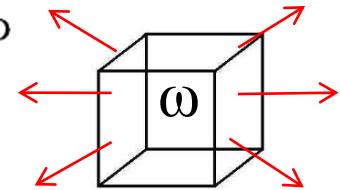
Dimostriamo ora il seguente teorema.

## 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  $\Gamma$  per secondo, deve essere uguale al tasso di decrescita del numero di punti rappresentativi nel volume stesso. Sia  $\omega$  un volume arbitrario nello spazio  $\Gamma$  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

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

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



Joseph Liouville  
(1809-1882)

in cui  $\nabla$  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  $\omega$  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

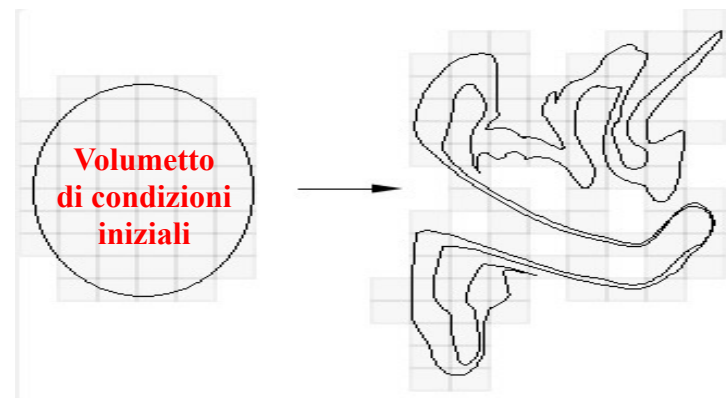
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \sum_{i=1}^{3N} \left( \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \dot{p}_i + \frac{\partial \rho}{\partial q_i} \dot{q}_i \right) = 0 \longrightarrow \frac{d\rho}{dt} = 0$$

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  $\Gamma$ , troviamo che la densità di punti rappresentativi nelle sue vicinanze è costante. Quindi la distribuzione di punti rappresentativi si muove nello spazio  $\Gamma$  come un fluido incompressibile.

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

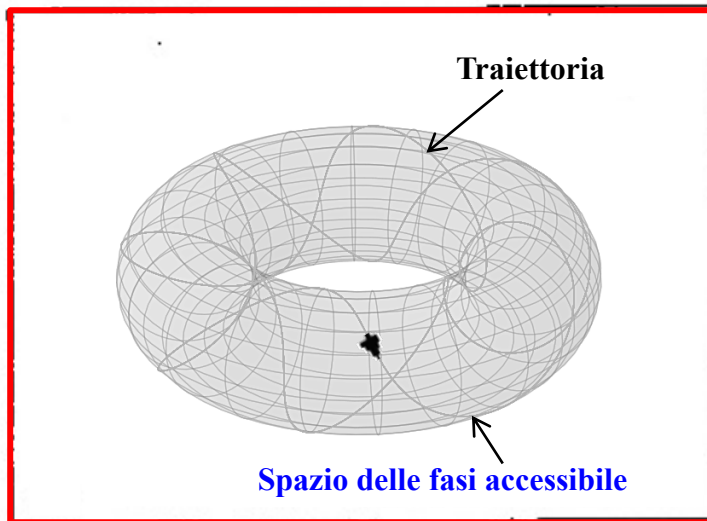
$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \equiv \text{div}(f) = 0$$



# L'Ipotesi Ergodica per i sistemi isolati

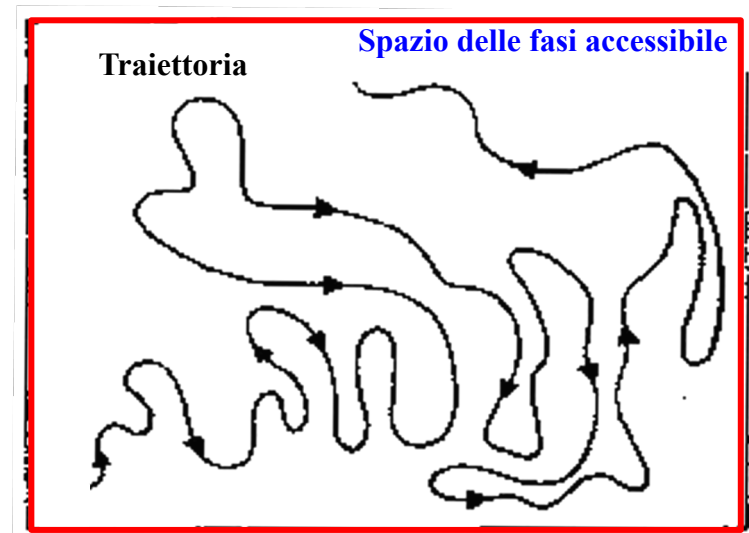
Sotto certe condizioni, si può dimostrare il *teorema ergodico*, il quale dice che se si attende per un tempo sufficientemente lungo, il luogo geometrico descritto dal punto rappresentativo di un sistema ricoprirà l'intero spazio delle fasi accessibile. Più precisamente, esso dice che il punto rappresentativo 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 (4dim)**. 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

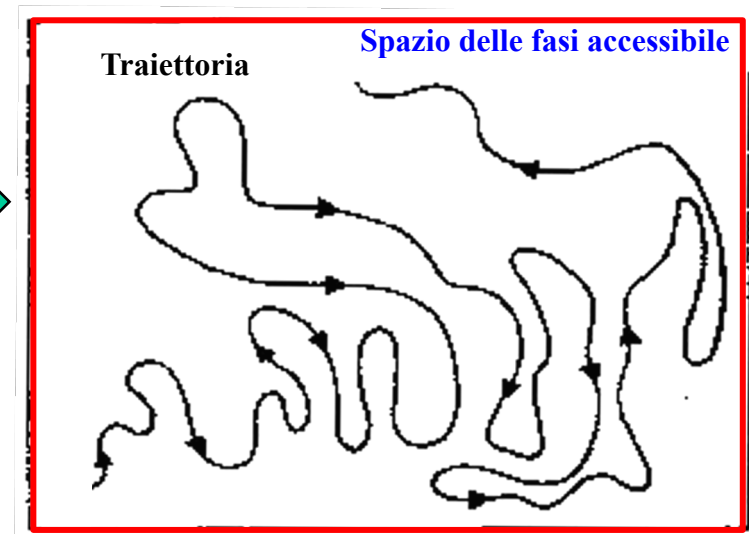
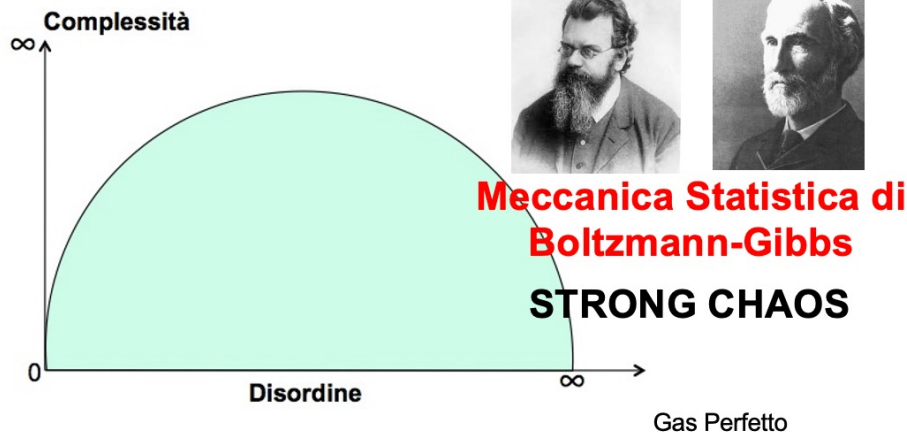


Ritratto dello spazio delle fasi del punto rappresentativo dell'**insieme delle molecole di un gas (6Ndim)**. Qui regna incontrastato il caos (molecolare) e la traiettoria esplora, a lungo andare, ogni regione dello spazio delle fasi accessibile (una iper-superficie chiusa ad energia costante): anche 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  $\rho$  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 ( $6N$ dim). Qui regna incontrastato il caos (molecolare) 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

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

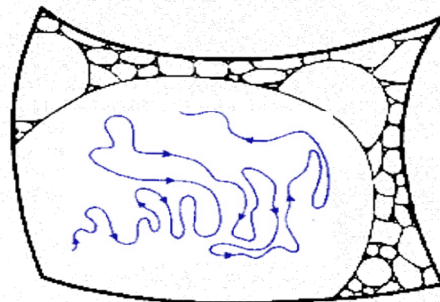
Occorrerebbe risolvere le 3N equazioni di Hamilton!

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

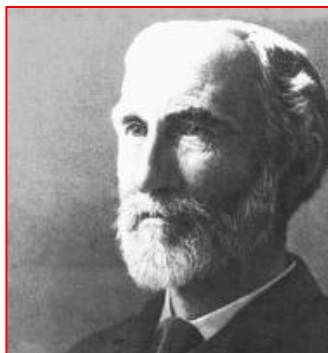
Per sistemi composti da un numero N molto grande di particelle, per calcolare la **media temporale** di una certa grandezza fisica  $f(t)$  (osservabile macroscopica) bisognerebbe seguire l'evoluzione temporale del sistema, cioè risolvere un sistema di 3N equazioni di Hamilton, con N enorme (il che è di fatto impossibile).

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)

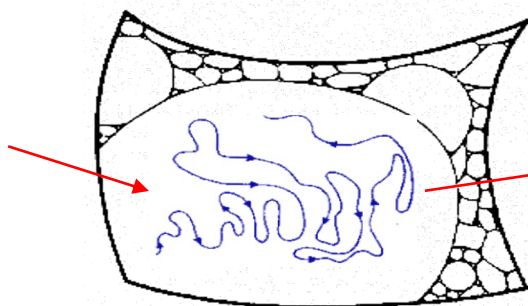


$$\langle f \rangle \equiv \frac{\int d^{3N} p d^{3N} q f(p, q) \rho(p, q)}{\int d^{3N} p d^{3N} q \rho(p, q)}$$



## 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

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

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

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

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

$N, V, E$

(6.1)

# 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  $\Gamma$  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:

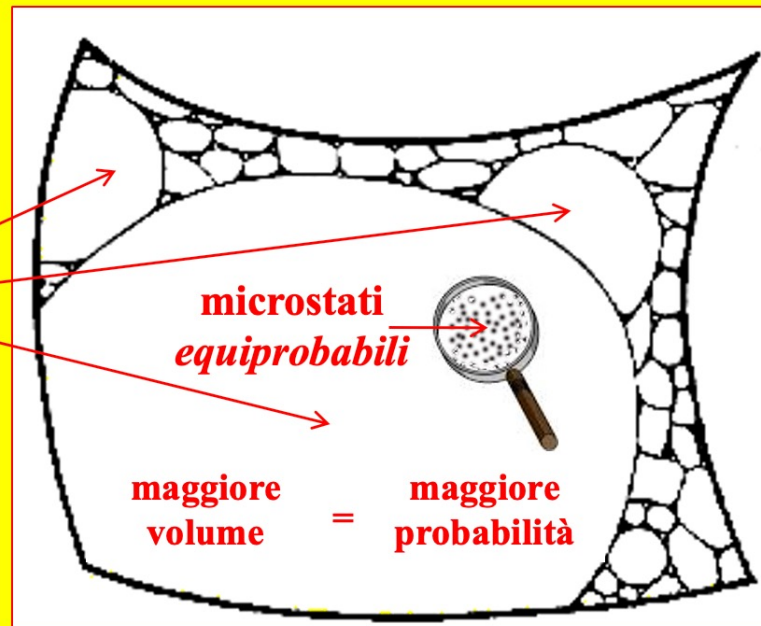
Di un sistema macroscopico non abbiamo né mezzi, né motivi per accertare lo stato ad ogni istante, ci interessano unicamente poche sue proprietà macroscopiche. In particolare, richiediamo solamente che il sistema abbia  $N$  particelle, un volume  $V$  ed un'energia tra  $E$  e  $E + \Delta$ . Queste 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  $\Gamma$  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.



# 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  $\Gamma$  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  $\Delta$ . Sia  $\Sigma(E)$  il volume nello spazio  $\Gamma$  delimitato dalla superficie di energia  $E$ :

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

Allora si ha

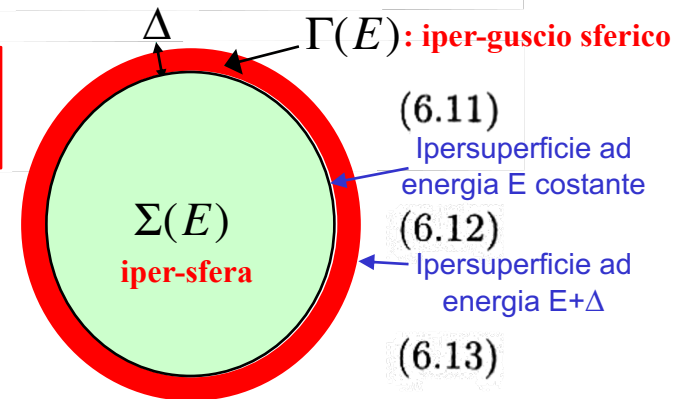
$$\Gamma(E) = \Sigma(E + \Delta) - \Sigma(E)$$

Se  $\Delta$  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

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



L'entropia è definita come

## Entropia

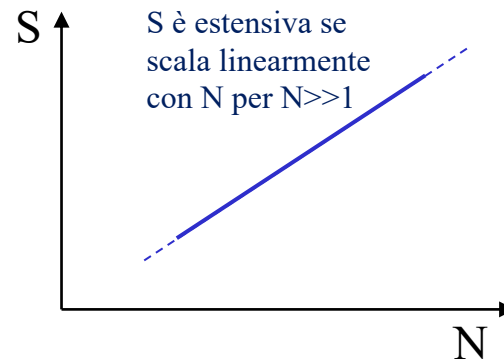
$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E) \quad (6.15)$$

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 $\lambda$ )

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



**TEST  
DELL'ESTENSIVITA'  
PER L'ENTROPIA**

L'entropia è definita come

## Entropia

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E) \quad (6.15)$$

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  $\lambda$ )

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

**Additività:**  $S(N, \lambda) = NS(\lambda) \quad \forall N \rightarrow S$  è additiva se:  $S(A+B+C+\dots) = S(A) + S(B) + S(C) + \dots$

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).

L'entropia è definita come

# Entropia

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E) \quad (6.15)$$

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 $\lambda$ )

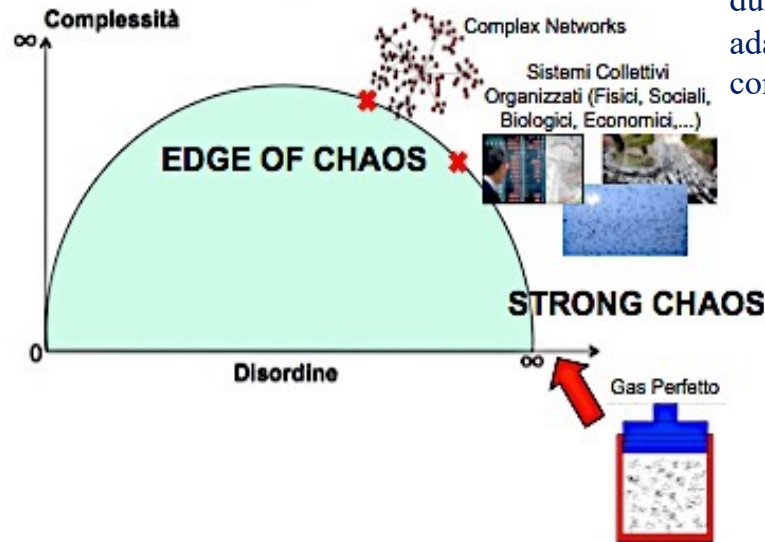
**Estensività:**  $S(N, \lambda) \approx NS(\lambda)$  per  $N \rightarrow \infty$

**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

$$S(E, V) \equiv k \log \Gamma(E) \quad (6.15)$$

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.

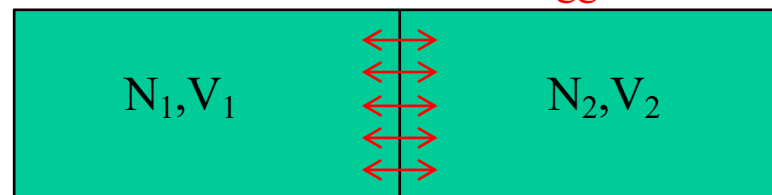
**additiva!**

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!**



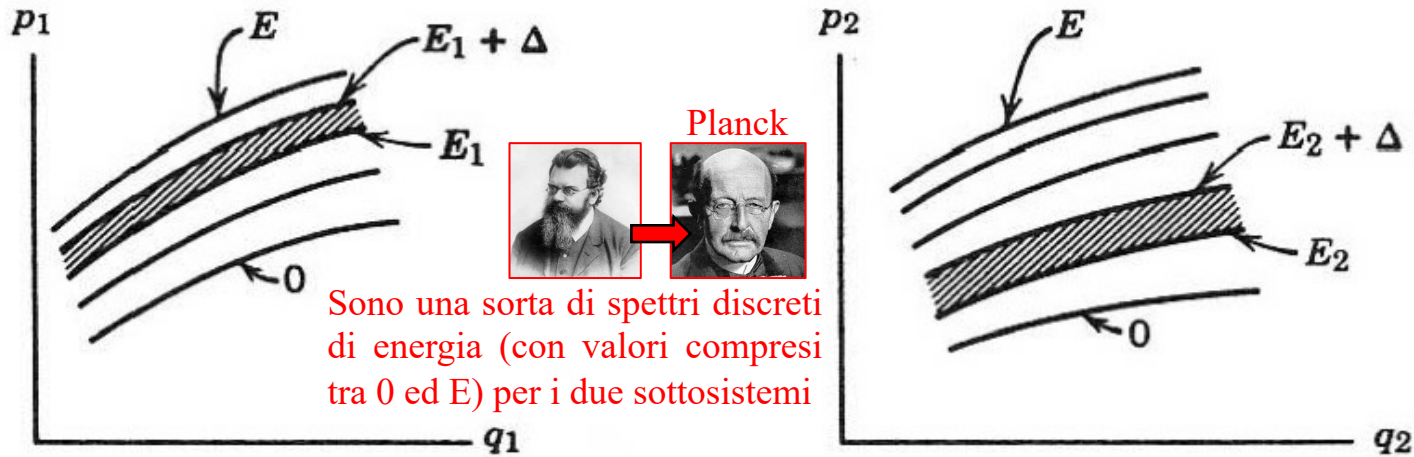
Immaginiamo, in primo luogo, che i due sottosistemi siano isolati l'uno dall'altro ed esaminiamo l'ensemble microcanonico di ognuno indipendentemente dall'altro. L'energia del primo sottosistema sia compresa tra  $E_1$  e  $E_1 + \Delta$ , mentre quella del secondo tra  $E_2$  e  $E_2 + \Delta$ . Le 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  $\Gamma$ , rappresentati schematicamente in figura 6.1 dai volumi delle zone tratteggiate comprese tra due successive superfici di energia differenti per un'energia  $\Delta$ .



**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

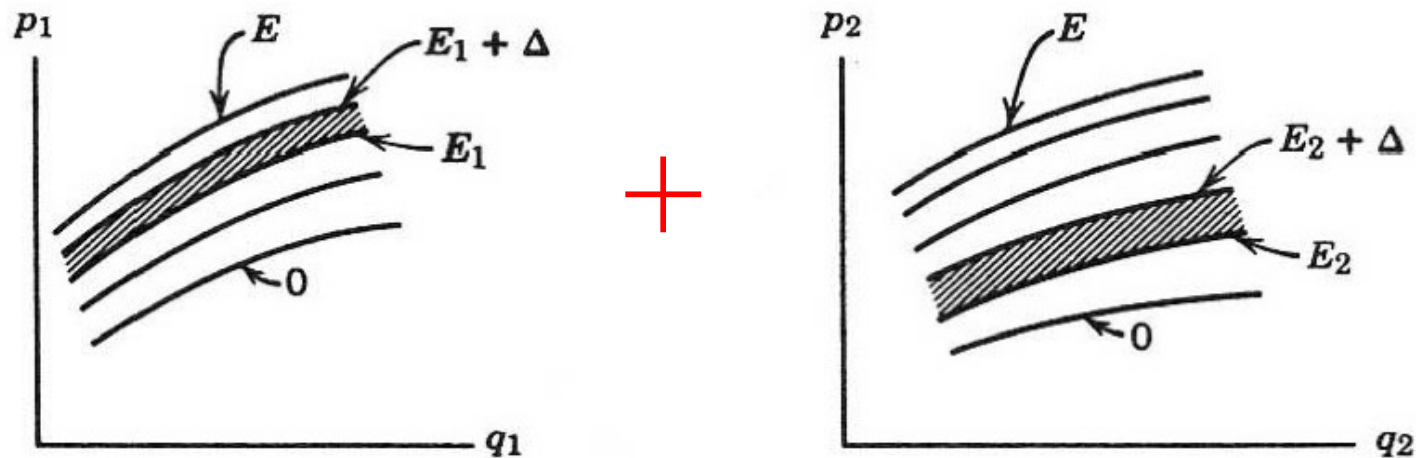
- (a) le  $N_1$  particelle, aventi impulsi e coordinate  $(p_1, q_1)$ , sono contenute nel volume  $V_1$ ,
- (b) le  $N_2$  particelle, aventi impulsi e coordinate  $(p_2, q_2)$ , sono contenute nel volume  $V_2$ ,
- (c) le energie  $E_1, E_2$  dei sottosistemi sono tali da soddisfare la condizione

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

Il volume della regione dello spazio  $\Gamma$  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  $\Delta$  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  $\Gamma$  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  $\Delta$ , allora tra 0 e  $E$  ci sono  $E/\Delta$  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

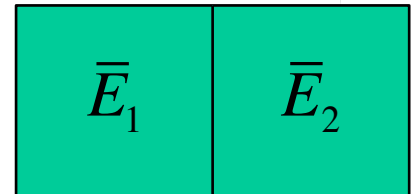
$$S(E, V) = k \log \sum_{i=1}^{E/\Delta} \Gamma_1(E_i) \Gamma_2(E - E_i) \quad (6.19)$$

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  $E/\Delta$  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  $\Delta$  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. ■

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

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

$$\begin{aligned} \Gamma_2 \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 + \Gamma_1 \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 &= 0 \\ \rightarrow \frac{1}{\Gamma_1} \frac{\partial \Gamma_1(E_1)}{\partial E_1} \delta E_1 &= - \frac{1}{\Gamma_2} \frac{\partial \Gamma_2(E_2)}{\partial E_2} \delta E_2 \end{aligned}$$

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

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

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

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:



$$S = k \log \Gamma(E) \quad (6.27)$$

$$S = k \log \omega(E) \quad (6.28)$$

$$S = k \log \Sigma(E) \quad (6.29)$$

## (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.