

NINO ZANGHÌ

APPUNTI
DI MECCANICA
STATISTICA

DIPARTIMENTO DI FISICA
UNIVERSITÀ DI GENOVA

Indice

| | | |
|------|--|----|
| 1 | <i>Introduzione</i> | 1 |
| 1.1 | <i>Che cosa è la meccanica statistica</i> | 1 |
| 1.2 | <i>Temi e problemi della meccanica statistica</i> | 2 |
| 1.3 | <i>Obiettivi</i> | 4 |
| 2 | <i>L'entropia di Clausius e la termodinamica di equilibrio</i> | 5 |
| 2.1 | <i>Postulati della termodinamica di equilibrio</i> | 5 |
| 2.2 | <i>Conseguenze dei postulati</i> | 6 |
| 2.3 | <i>Equazione fondamentale di Gibbs ed equazioni di stato</i> | 9 |
| 2.4 | <i>Omogeneità dell'entropia ed equazione di Gibbs-Duhem</i> | 15 |
| 2.5 | <i>Stabilità dei sistemi termodinamici</i> | 16 |
| 2.6 | <i>Principio di minimo per l'energia</i> | 18 |
| 2.7 | <i>Trasformazioni di Legendre</i> | 19 |
| 2.8 | <i>Potenziali termodinamici e principi di minimo</i> | 24 |
| 2.9 | <i>Potenziali termodinamici e stabilità</i> | 25 |
| 2.10 | <i>Transizioni di fase</i> | 26 |
| | <i>APPENDICE</i> | 31 |
| 2.A | <i>La trasformata di Legendre-Fenchel</i> | 31 |
| 3 | <i>Termodinamica di non equilibrio ed equilibrio locale</i> | 33 |
| 3.1 | <i>Processi irreversibili</i> | 33 |
| 3.2 | <i>Equilibrio termodinamico locale</i> | 36 |

| | | |
|------|---|-----|
| 3.3 | <i>Regime idrodinamico</i> | 39 |
| 3.4 | <i>Affinità e flussi</i> | 42 |
| 3.5 | <i>Leggi fenomenologiche in approssimazione lineare</i> | 46 |
| 3.6 | <i>Principio di Curie e relazioni di Onsager</i> | 49 |
| 3.7 | <i>Trasporto del calore e diffusione di particelle</i> | 50 |
| 3.8 | <i>Relazione di Einstein</i> | 53 |
| 3.9 | <i>Effetti termoelettrici</i> | 54 |
| 3.10 | <i>Equazioni di bilancio in fluidi semplici</i> | 56 |
| 3.11 | <i>Equazioni di Navier-Stokes per fluidi newtoniani</i> | 59 |
| | APPENDICE | 63 |
| 3.A | <i>La derivata funzionale</i> | 63 |
| 4 | <i>Dinamica microscopica</i> | 67 |
| 4.1 | <i>Sistemi dinamici</i> | 67 |
| 4.2 | <i>Misura invariante e sistemi dinamici astratti</i> | 70 |
| 4.3 | <i>Sistemi dinamici a tempo discreto</i> | 72 |
| 4.4 | <i>Teorema di Liouville</i> | 74 |
| 4.5 | <i>Sistemi hamiltoniani e teorema di Liouville</i> | 76 |
| 4.6 | <i>Formulazione Hamiltoniana di sistemi di particelle</i> | 78 |
| 4.7 | <i>Il teorema di ricorrenza di Poincaré</i> | 81 |
| 4.8 | <i>Il teorema ergodico di Birkhoff</i> | 82 |
| 4.9 | <i>Particelle identiche in meccanica classica</i> | 83 |
| 5 | <i>L'entropia microscopica di Boltzmann</i> | 87 |
| 5.1 | <i>L'entropia di Boltzmann</i> | 87 |
| 5.2 | <i>Il modello di Ehrenfest</i> | 90 |
| 5.3 | <i>Caratterizzazione dello stato di equilibrio</i> | 93 |
| 5.4 | <i>Teorema H per sistemi in equilibrio locale</i> | 97 |
| 5.5 | <i>Oltre l'equilibrio locale: gas diluiti</i> | 98 |
| 5.6 | <i>Fraintendimenti e critiche</i> | 102 |
| 5.7 | <i>L'ergodicità non è né necessaria né sufficiente</i> | 105 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 6 | <i>Meccanica statistica dell'equilibrio</i> | 107 |
| 6.1 | <i>Entropia di equilibrio e insieme microcanonico</i> | 107 |
| 6.2 | <i>Funzione di partizione e insieme canonico</i> | 109 |
| 6.3 | <i>Funzione di partizione configurazionale</i> | 113 |
| 6.4 | <i>La distribuzione canonica</i> | 114 |
| 6.5 | <i>Limite termodinamico</i> | 117 |
| 6.6 | <i>Insiemi generalizzati e insieme gran canonico</i> | 118 |
| 6.7 | <i>Funzioni di correlazione</i> | 121 |
| 6.8 | <i>Sistemi magnetici e modelli reticolari</i> | 128 |
| 6.9 | <i>Modelli unidimensionali</i> | 132 |
| | APPENDICE | 137 |
| 6.A | <i>Nozioni di analisi asintotica</i> | 137 |
| 7 | <i>Transizioni di fase</i> | 143 |
| 7.1 | <i>Diagrammi di fase, transizioni di fase e singolarità</i> | 143 |
| 7.2 | <i>Teoria di van der Waals in forma moderna</i> | 145 |
| 7.3 | <i>Teoria di campo medio di Curie-Weiss</i> | 151 |
| 7.4 | <i>Teoria di Landau</i> | 159 |
| 7.5 | <i>Teoria di Ornstein e Zernike in forma moderna</i> | 162 |
| 7.6 | <i>L'argomento di Peierls</i> | 166 |
| 7.7 | <i>La dualità di Kramers e Wannier</i> | 172 |
| 7.8 | <i>La soluzione di Onsager</i> | 176 |
| 7.9 | <i>Le origini del problema del punto critico</i> | 177 |

1

Introduzione

Indice

| | | |
|-----|---|---|
| 1.1 | <i>Che cosa è la meccanica statistica</i> | 1 |
| 1.2 | <i>Temi e problemi della meccanica statistica</i> | 2 |
| 1.3 | <i>Obiettivi</i> | 4 |

1.1 *Che cosa è la meccanica statistica*

La natura ha una struttura gerarchica, con scale di tempo, lunghezza ed energia che vanno dal submicroscopico al supergalattico. Sorprendentemente è possibile, e in molti casi essenziale, discutere di questi livelli in modo indipendente — i quark sono irrilevanti per la comprensione del ripiegamento delle proteine e gli atomi sono una distrazione quando si studiano le correnti oceaniche. Tuttavia, una lezione centrale della scienza, di grande successo negli ultimi trecento anni, è che come si sale nella gerarchia, non vi sono nuove leggi fondamentali, ma solo fenomeni nuovi. Così le frecce della spiegazione fra i vari livelli puntano sempre dalle scale più piccole a quelle più grandi, anche se l'origine dei fenomeni di livello superiore nelle leggi più fondamentali di livello più basso è spesso molto poco trasparente.

La meccanica statistica fornisce un quadro di riferimento per descrivere come modelli ben definiti o comportamenti di livello superiore possono derivare da attività non coordinate¹ di una moltitudine di singole entità di livello inferiore interagenti tra loro. Questa branca della fisica è stata sviluppata per collegare i fenomeni termici mesoscopici e macroscopici al mondo microscopico degli atomi e delle molecole. Fortunatamente, molte proprietà importanti degli oggetti che contengono moltissimi atomi, ad esempio il punto di ebollizione e congelamento dell'acqua, possono essere ottenuti da modelli sem-

¹ A questo proposito, è difficile non pensare a quanto scriveva Lucrezio nel libro V del "De Rerum Natura": *Certamente gli atomi non si disposero a bella posta, con scaltro disegno, secondo un ordine proprio, né stabilirono i moti che ognuno dovesse produrre.*

plificati della struttura degli atomi e delle leggi che governano le loro interazioni.

La meccanica statistica quindi spesso prende come punto di partenza per il livello più basso la descrizione degli atomi che ne dà Feynman, come “piccole particelle che si muovono intorno in moto perpetuo, attraendosi l’un l’altra quando sono abbastanza vicine, ma respingendosi quando sono schiacciate l’una contro l’altra”. Perché questa cruda immagine classica (una versione raffinata di quella proposta da alcuni antichi filosofi greci) fornisca previsioni che non sono solo qualitativamente corrette, ma in molti casi anche estremamente precise, è certamente lontano dall’essere chiaro.

1.2 Temi e problemi della meccanica statistica

La meccanica statistica moderna è il prodotto di un lungo percorso storico. Si può affermare che molti dei problemi che si sono presentati nel suo sviluppo, oggi possono dirsi, in larga parte, risolti.

Proviamo a tratteggiare in forma schematica tale percorso, i problemi che si sono presentati e le soluzioni fornite dalla meccanica statistica moderna, indicando nelle note a lato i capitoli dove questi temi vengono trattati.

- Nel V secolo a. C., Talete e i cosiddetti filosofi pre-socratici scoprirono che sostanze apparentemente diverse come il ghiaccio e l’acqua possono essere considerate manifestazioni differenti (oggi diciamo fasi) della stessa sostanza.

Problema 1: spiegare come avvenga il cambiamento da una fase all’altra della stessa sostanza e sotto quali condizioni.

- Poco più tardi, Democrito pose a fondamento della materia atomi che si muovono nel vuoto, sostenendo che tutta la varietà del reale si può ricondurre alle proprietà del movimento degli atomi.

Problema 2: spiegare il cambiamento — nel senso più generale del termine — della materia.

- Nell’Ottocento, furono poste le basi della termodinamica classica di equilibrio. Oggi sappiamo che tutte le proprietà termodinamiche di equilibrio discendono dall’esistenza di una variabile, l’entropia di equilibrio S_{eq} . Se è nota la dipendenza funzionale di S_{eq} dalle variabili estensive del sistema, si sa tutto delle proprietà di equilibrio del sistema.
- Il presupposto della termodinamica è l’esistenza di stati di equilibrio che sono descritti da poche variabili (per una sostanza pura, meno delle dita di una mano).

La termodinamica classica è trattata nel Cap. 2. Seguiremo la formulazione di Callen, che pone a fondamento la relazione fondamentale di Gibbs per l’entropia di equilibrio S_{eq} introdotta da Clausius e ne caratterizza, assiomaticamente, le proprietà.

Problema 3: spiegare come sia possibile che un sistema con un elevatissimo numero di gradi di libertà sia descrivibile da poche variabili.

- La seconda legge della termodinamica affina il problema di Democrito nel seguente modo.
Problema 2': spiegare come sia possibile che leggi microscopiche reversibili diano luogo a leggi macroscopiche irreversibili.
- Quando la termodinamica è resa locale, cioè valevole punto per punto in una sostanza macroscopica, e si assume che valgano leggi costitutive lineari, la termodinamica può essere estesa ad una teoria che copre un'enorme varietà di fenomeni: dalla cinetica delle reazioni chimiche al movimento turbolento dei fluidi. Per questa teoria di "equilibrio termodinamico locale" la variabile fondamentale è l'entropia locale di equilibrio $S_{eq\ loc}$.
- Nella seconda metà dell'Ottocento, Boltzmann introdusse una funzione entropia più generale di S_{eq} e $S_{eq\ loc}$. L'entropia di Boltzmann di un microstato X (posizioni e velocità degli atomi) è $S_B = k \log |\Gamma_M|$, dove M è il macrostato a cui X appartiene. In questo modo Boltzmann riuscì a spiegare la seconda legge della termodinamica e a risolvere il problema 2'. È importante sottolineare che la rivoluzione quantistica del Novecento non modifica l'impianto della spiegazione fornita da Boltzmann.
- Il macrostato di equilibrio M_{eq} riempie praticamente tutto lo spazio delle fasi accessibile. Quindi $S_B = k \log |\Gamma_{M_{eq}}| \approx k \log |\Gamma|$, dove Γ è tutto lo spazio delle fasi accessibile al sistema. Essendo Γ caratterizzato da poche variabili come energia e volume, risulta risolto il problema 3.
- Alla fine dell'ottocento, Gibbs introdusse l'insieme canonico che fornisce un metodo equivalente, ma più semplice, di determinare $k \log |\Gamma|$ e quindi tutte le proprietà termodinamiche di un sistema. Caratterizzando i cambiamenti di stato come singolarità delle variabili termodinamiche, tra Ottocento e Novecento si riuscì a risolvere il problema 1 posto da Talete (almeno parzialmente, mediante modelli semplificati, la ricerca è tuttora in atto).

La seguente citazione di Richard Feynman, riassume mirabilmente il contenuto della meccanica statistica.

Se, per qualche cataclisma, tutta la conoscenza scientifica fosse distrutta, e solo una frase potesse passare alla generazione successiva, quale affermazione conterebbe il massimo di informazione con il minimo di parole? Credo che sia l'ipotesi atomica (o il fatto atomico, o comunque lo vogliate chiamare) che le cose sono fatte d'atomi — piccole particelle che si muovono intorno in moto perpetuo, attraendosi l'un l'altra quando sono abbastanza vicine, ma

L'equilibrio termodinamico locale e la teoria di Onsager della termodinamica di non equilibrio sono trattati nel Cap. 3.

La descrizione microscopica di un sistema secondo la meccanica classica è presentata a grandi linee nel Cap. 4. L'entropia microscopica di Boltzmann è discussa nel Cap. 5.

La spiegazione del problema 3 è data nel Cap. 5 e richiamata all'inizio del Cap. 6 dedicato alla meccanica statistica di equilibrio. Nel Cap. 6 è presentato il metodo di Gibbs basato sull'insieme canonico (e su altri insiemi più generali).

La teoria dei cambiamenti di stato o transizioni di fase è trattata nel Cap. 7.

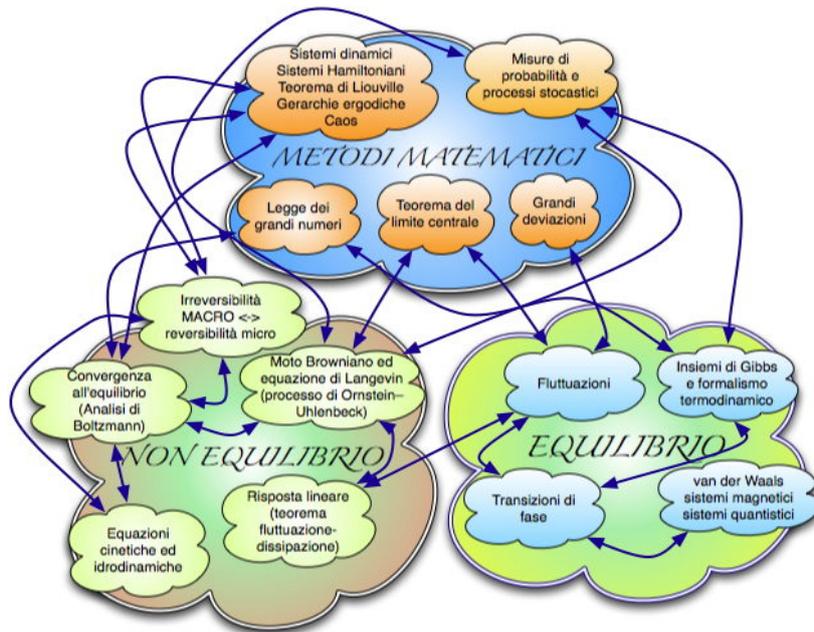


Figura 1.1: Relazioni tra temi di meccanica statistica, teoria dei sistemi dinamici e probabilità.

respingendosi quando sono schiacciate l'una contro l'altra. In questa sola frase vedrete un'enorme quantità di informazione sul mondo, se soltanto un po' di immaginazione e pensiero sono applicati.

1.3 Obiettivi

Questi appunti sono stati scritti con l'obiettivo di chiarire le relazioni mostrate in figura 1.1. L'obiettivo è stato raggiunto solo in parte. Speriamo di riuscire a completare il quadro in una nuova versione di questi appunti ... che verrà scritta prima o poi.

L'entropia di Clausius e la termodinamica di equilibrio

Indice

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | <i>Postulati della termodinamica di equilibrio</i> | 5 |
| 2.2 | <i>Conseguenze dei postulati</i> | 6 |
| 2.3 | <i>Equazione fondamentale di Gibbs ed equazioni di stato</i> | 9 |
| 2.4 | <i>Omogeneità dell'entropia ed equazione di Gibbs-Duhem</i> | 15 |
| 2.5 | <i>Stabilità dei sistemi termodinamici</i> | 16 |
| 2.6 | <i>Principio di minimo per l'energia</i> | 18 |
| 2.7 | <i>Trasformazioni di Legendre</i> | 19 |
| 2.8 | <i>Potenziali termodinamici e principi di minimo</i> | 24 |
| 2.9 | <i>Potenziali termodinamici e stabilità</i> | 25 |
| 2.10 | <i>Transizioni di fase</i> | 26 |
| | APPENDICE | 31 |
| 2.A | <i>La trasformata di Legendre-Fenchel</i> | 31 |

In questo capitolo trattiamo le leggi della termodinamica di equilibrio (o termostatica) seguendo l'approccio di H. B. Callen.

Il riferimento principale di questo capitolo è il libro di H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, II edizione, John Wiley & Sons (1985).

2.1 *Postulati della termodinamica di equilibrio*

§1 Nel 1865, il fisico tedesco Rudolf Clausius riassunse il contenuto delle leggi della termodinamica nel modo seguente:

Per ora mi limito ad annunciare, come risultato del mio argomento, che se noi pensiamo che quella quantità che, in riferimento ad un solo corpo, ho chiamato entropia, sia stata elaborata in modo coerente e tenendo conto di tutte le circostanze e che essa sia applicata a tutto l'universo; se la usiamo insieme all'altro più semplice concetto di energia; ebbene, allora possiamo esprimere in forma semplice le leggi fondamentali dell'universo che corrispondono alle due leggi fondamentali della teoria del calore: 1. L'energia dell'universo è costante. 2. L'entropia dell'universo tende ad un massimo.

§2 È possibile dare una formulazione alternativa dello schema di Clausius, che risulta essere del tutto equivalente. In questo approccio, è data per scontata l'esistenza di *variabili estensive* come proprietà di un sistema. Per un *sistema semplice* (cioè macroscopicamente omogeneo e isotropico, chimicamente inerte e elettricamente neutro), esse sono il volume V , la composizione chimica $N = (N_1, N_2, \dots, N_r)$ e l'energia interna U . Queste variabili di stato estensive, che sono grandezze conservate in sistemi isolati, saranno nel seguito collettivamente indicate come $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_f)$.

Basandosi su queste variabili, la termostatica segue da quattro postulati:

- 1 Esistono particolari stati macroscopici di sistemi semplici a riposo, gli stati di equilibrio, che sono completamente caratterizzati dalle variabili U, V, N .
- 2 Per gli stati di equilibrio di un sistema composto, esiste una funzione dei parametri estensivi Y , l'entropia

$$S = S(Y),$$

che è massima rispetto ai parametri estensivi dei sottosistemi quando questi possono variare liberamente.

- 3 L'entropia S di un sistema composto è la somma delle entropie dei suoi sottosistemi. Inoltre, S è continua e derivabile ed è una funzione monotona crescente di U .
- 4 L'entropia di un sistema si annulla nello stato per cui

$$\frac{\partial U}{\partial S} = 0.$$

Il postulato 4 corrisponde alla terza legge della termodinamica o *postulato di Nerst*. Si osservi che per il postulato III, S è invertibile rispetto a U e quindi $U = U(S, V, N)$ è una funzione ben definita.

La generalizzazione di questi postulati a sistemi più complessi, come ad esempio sistemi magnetizzati o sistemi in cui avvengono reazioni chimiche, è abbastanza semplice. (Abbiamo escluso le proprietà elettriche e magnetiche semplicemente per evitare complicazioni. Ma si può facilmente rendere conto di queste, includendo nella variabili Y le variabili estensive *magnetizzazione* \mathbf{M} e *polarizzazione* \mathbf{P} .)

2.2 Conseguenze dei postulati

§3 *Esempio di sistema semplice* Il gas in un sistema "cilindro-pistone" della figura 2.1 è un esempio di sistema semplice. Poiché contiene una sola specie chimica è anche un esempio di *sostanza pura*.

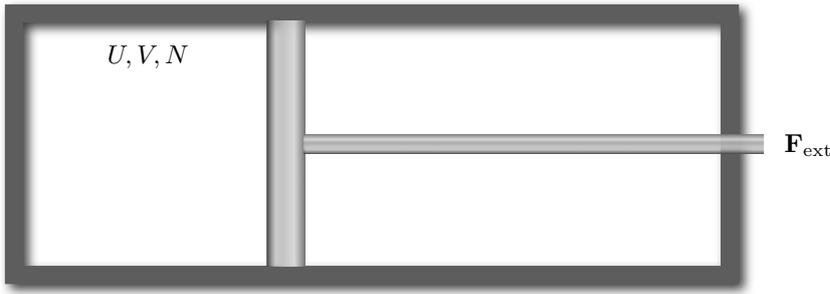


Figura 2.1: In un sistema cilindro-pistone è contenuto un gas con numero molare N , che occupa un volume V e ha un'energia interna U . Una forza esterna, variando il suo punto di applicazione, compie lavoro sul gas.

§4 Energia interna, calore e lavoro La misurabilità dell'energia interna è garantita dall'esistenza di pareti dette *adiabatiche* che hanno la proprietà che il lavoro fatto per portare il sistema racchiuso da una tale parete da un qualunque stato ad un altro è determinato interamente dagli stati, indipendentemente da qualunque condizione esterna. Allora il lavoro fatto dalle forze esterne F_{ext} è la differenza tra le energie interne dei due stati,

$$\Delta U = L_{\text{ext}}$$

In questo modo, le misure di differenze di energia interna sono ricondotte a misure di lavoro. Pareti non adiabatiche sono dette *diatermiche*. Un sistema è detto *isolato* se è circondato da pareti che impediscono variazioni dell'energia interna totale, del volume totale e dei numeri molari totali.

Il flusso di calore Q in un sistema in qualunque processo (a numero costante di moli) è *definito* come la differenza tra l'energia interna degli stati finale e iniziale diminuita dal lavoro fatto nel processo,

$$Q = \Delta U - L_{\text{ext}}$$

Questa equazione corrisponde all'usuale formulazione della prima legge della termodinamica. Per esempio, se le pareti del cilindro sono diatermiche e il processo è tale che $\Delta U = 0$, tutto il lavoro fatto dalle forze esterne finisce in calore ceduto all'ambiente. Se pistone e cilindro sono adiabatici e il pistone è bloccato in una data posizione, il gas è un sistema chiuso e $\Delta U = 0$, $Q = 0$ e $L_{\text{ext}} = 0$.

§5 Rassegna delle definizioni di base Un parametro è detto *estensivo* se i suoi valori in un sistema composto sono uguali alla somma dei valori nei sotto-sistemi che formano il sistema composto, altrimenti è detto *intensivo*. Un sistema è detto *composto* se è formato da sistemi semplici. Infine, vincoli che impediscono flussi di energia, materia, volume tra i sistemi semplici che formano un sistema composto sono detti *vincoli interni*.

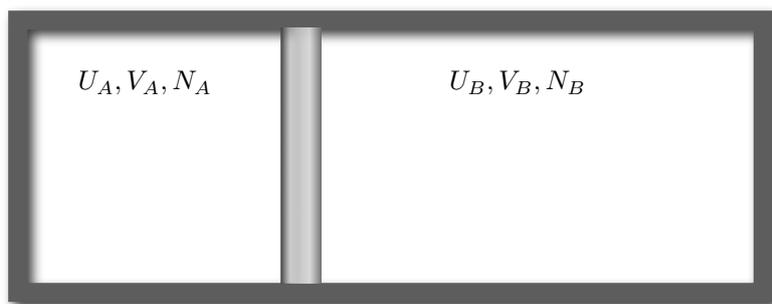


Figura 2.2: Due gas in un sistema cilindro-pistone: il gas A a sinistra contiene N_A moli, occupa un volume V_A e ha un'energia interna U_A . A destra, il gas B contiene N_B moli, occupa un volume V_B e ha un'energia interna U_B .

Illustriamo queste definizioni facendo riferimento al sistema "cilindro-pistone" illustrato in figura 2.2. Ciascuno dei due gas è un sistema semplice e insieme formano un sistema composto. L'energia totale U , il volume V e il numero di moli N del sistema composto sono variabili estensive,

$$U = U_A + U_B, \quad V = V_A + V_B, \quad N = N_A + N_B,$$

dove U_α , V_α e N_α , $\alpha = A, B$, sono energia, volume, numero di moli dei componenti. Se il pistone è bloccato in una data posizione si ha un vincolo interno che impedisce variazioni di volume e impedisce variazioni di energia dovute al lavoro di un gas sull'altro; se è fatto di materiale adiabatico costituisce un vincolo ulteriore alle variazioni di energia dovute a scambi di calore; se è di materiale non poroso sono impediti scambi di materia e conseguenti variazioni del numero di moli. Se le pareti del cilindro sono rigide, adiabatiche e non porose il sistema composto è isolato: energia, volume e numero di moli del sistema composto restano costanti.

§6 Il problema fondamentale della termostatica L'esempio in figura 2.2 fornisce il paradigma per descrivere il problema fondamentale della termostatica: *se in vincoli interni vengono rimossi, qual è lo stato finale di equilibrio del sistema?*

Notando che i sistemi semplici possono essere pensati come sistemi composti di sottosistemi scelti arbitrariamente, il secondo e il terzo postulato forniscono un *principio variazionale* per la ricerca degli stati di equilibrio e quindi una risposta alla domanda sopra. Vediamo come. Il postulato II garantisce che per un sistema semplice α , è definita l'entropia come funzione dei suoi parametri estensivi,

$$S_\alpha = S(U_\alpha, V_\alpha, N_{\alpha_1}, \dots, N_{\alpha_1}). \quad (2.1)$$

La proprietà di additività stabilita dal postulato III garantisce che l'entropia di un sistema composto è la somma delle entropie dei sottosistemi,

$$S = \sum_\alpha S_\alpha. \quad (2.2)$$

In particolare, questo significa che l'entropia del sistema cilindro-pistone della figura 2.2 è

$$S = S_A + S_B,$$

dove

$$S_A = S_A(U_A, V_A, N_A), \quad S_B = S_B(U_B, V_B, N_B)$$

§7 Mostriamo adesso come funziona il principio variazionale. Assumiamo che il sistema cilindro-pistone sia isolato e che il pistone sia bloccato e fatto di un materiale che permetta scambi di calore (ma non di materia) tra i due gas. Allora S è una funzione solo di U_A , essendo $U_A + U_B = U = \text{costante}$. Allora lo stato di equilibrio del sistema composto è definito dalla condizione di massimo di S , che si ha in corrispondenza dell'annullarsi della sua derivata rispetto a U_A ,

$$S'(U_A) = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \frac{dU_B}{dU_A} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} = 0.$$

Quindi la condizione di equilibrio è

$$\frac{\partial S_A}{\partial U_A} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \quad (2.3)$$

§8 *Processi irreversibili* Lo stato di equilibrio è tale da massimizzare l'entropia, sotto il vincolo che energia totale e numero totale di moli siano costanti. Dunque, la variazione totale di entropia di un sistema isolato è positiva

$$\Delta S > 0 \quad (2.4)$$

se inizialmente la (2.3) non era soddisfatta. Un processo subito da un sistema isolato in cui la variazione totale di entropia è positiva è detto *irreversibile*. Se l'entropia non varia il processo è detto *reversibile*.

2.3 Equazione fondamentale di Gibbs ed equazioni di stato

§9 *Relazione fondamentale* La continuità, differenziabilità e monotonicità dell'entropia implicano che la funzione entropia

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.5)$$

può essere invertita rispetto all'energia. La funzione l'energia così ottenuta

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (2.6)$$

è una funzione continua e differenziabile dei suoi argomenti.

La relazione (2.5) che dà l'entropia come funzione dei parametri estensivi è nota come *equazione fondamentale*. Se si conosce l'equazione fondamentale di un sistema, tutta l'informazione termodinamica

concepibile sul sistema è accertabile da essa. Val la pena di enfatizzare e ripetere questo punto: *qualunque proprietà termodinamica è determinata dalla relazione fondamentale.*

§10 Poiché dalla (2.5) si passa unicamente alla (2.6) e viceversa, possiamo riguardare queste funzioni come rappresentazioni equivalenti della relazione fondamentale. Ciascuna di esse contiene *tutta l'informazione termodinamica sul sistema*. Diremo che la (2.5) è la *rappresentazione entropia* e la (2.6) la *rappresentazione energia* della relazione fondamentale.

§11 *Temperatura, pressione e potenziale chimico* Sia

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{k=1}^r \left. \frac{\partial U}{\partial N_k} \right|_{S, V, \dots, N_r} dN_k \quad (2.7)$$

il differenziale della relazione fondamentale nella rappresentazione energia, e si definiscano i seguenti parametri intensivi

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T, \text{ la temperatura} \quad (2.8)$$

$$- \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv P, \text{ la pressione} \quad (2.9)$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial N_k} \right|_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_k, \text{ il potenziale chimico del componente } k \quad (2.10)$$

Queste definizioni permettono un raccordo tra lo schema assiomatico qui adottato e le formulazioni usuali della termodinamica.

§12 Usando le definizioni sopra, l'espressione per il differenziale dell'energia interna può essere riscritto come

$$dU = TdS - PdV + \sum_{k=1}^r \mu_k dN_k \quad (2.11)$$

Questa è l'espressione usuale che si ottiene quando prima e seconda legge sono combinata insieme in forma infinitesima.

§13 *Equazione fondamentale di Gibbs* Nella formulazione della termodinamica che abbiamo adottato, un ruolo particolare è svolto dall'entropia definita per stati di equilibrio. L'equazione fondamentale contiene tutte le informazioni sulle proprietà termodinamiche del sistema all'equilibrio. La forma differenziale di questa relazione è nota *equazione fondamentale di Gibbs*.

Per un fluido multi-componente semplice, la relazione fondamentale è

$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

e la sua forma differenziale segue immediatamente dalla (2.11) :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \sum_{k=1}^r \frac{\mu_k}{T}dN_k, \quad (2.12)$$

Ne segue che temperatura, pressione e potenziale chimico possono equivalentemente essere definite mediante le relazioni

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{1}{T} \quad (2.13)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N_1, \dots, N_r} \equiv \frac{P}{T} \quad (2.14)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N_k} \right|_{S, V, \dots, N_r} \equiv \frac{-\mu_k}{T} \quad (2.15)$$

§14 In generale, per variabili estensive $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_l)$, l'equazione fondamentale è $S = S(Y)$ e l'equazione fondamentale di Gibbs è

$$dS = S'(Y) \cdot dY = \mathcal{F} \cdot dY = \sum_k \mathcal{F}_k dY_k \quad \text{dove} \quad \mathcal{F}_k = \frac{\partial S}{\partial Y_k} \quad (2.16)$$

Le derivate parziali $\mathcal{F} = (\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots)$ sono parametri intensivi coniugati alle variabili estensive, e le relazioni $\mathcal{F} = \mathcal{F}(Y)$ sono le equazioni di stato del sistema. Nel caso di un fluido multicomponente semplice,

$$\mathcal{F}_E = 1/T, \quad \mathcal{F}_V = \frac{P}{T}, \quad \mathcal{F}_{N_k} = -\frac{\mu_k}{T}, \quad (2.17)$$

Talvolta risulta utile mettere in evidenza il fattore $1/T$ e considerare le variabili coniugate \mathcal{P} definite da

$$\frac{\partial S}{\partial Y} = \frac{\mathcal{P}}{T} \quad \Rightarrow \quad \mathcal{F} = \frac{\mathcal{P}}{T}. \quad (2.18)$$

§15 Esempi

ESEMPIO 2.1 (Relazione fondamentale del gas perfetto). La seguente relazione fondamentale

$$S = Ns_0 + cNR \ln \left(\frac{U}{Nu_0} \right) + NR \ln \left(\frac{V}{Nv_0} \right)$$

dove c è una costante, R la costante dei gas e s_0 , u_0 e v_0 sono rispettivamente entropia, energia interna e il volume molari di uno stato di riferimento (arbitrariamente scelto), caratterizza completamente le proprietà termodinamiche di un gas perfetto. Dalla (2.14) segue che

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} = NR \frac{1}{V} = \frac{P}{T}$$

cioè

$$PV = NRT,$$

che è l'equazione meccanica di stato del gas perfetto. Dalla (2.13) si ottiene

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N,V} = cNR \frac{1}{U} = \frac{1}{T}$$

cioè

$$U = cNRT$$

che è l'equazione per l'energia interna del gas perfetto. Dalla definizione di calore specifico molare a volume costante

$$C_v \equiv \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N} = cNR$$

segue il significato della costante c . Si osservi che mentre nelle trattazioni usuali, l'equazione meccanica di stato e l'equazione dell'energia interna sono date in maniera indipendente, qui sono conseguenza della sola relazione fondamentale che, come abbiamo già sottolineato, fornisce tutta l'informazione termodinamica concepibile sul sistema.

ESEMPIO 2.2 (Relazione fondamentale della radiazione elettromagnetica). La relazione fondamentale della radiazione elettromagnetica è

$$S = \frac{4}{3} \sigma^{1/4} U^{3/4} V^{1/4}$$

dove σ è una costante. Dalle (2.13) e (2.14) si ottiene

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V &= \sigma^{1/4} \frac{U^{1/4}}{V^{1/4}} = \frac{1}{T} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U &= \frac{1}{3} \sigma^{1/4} \frac{U^{3/4}}{V^{3/4}} = \frac{P}{T} \end{aligned}$$

La prima equazione è la legge di Stefan-Boltzmann

$$u \equiv \frac{U}{V} = \sigma T^4.$$

Dalla seconda, si ha

$$P = \frac{1}{3} \sigma^{1/4} \frac{U^{3/4}}{V^{3/4}} T = \frac{1}{3} \frac{U}{V} = \frac{1}{3} u$$

che è la nota relazione tra pressione della radiazione e densità di energia elettromagnetica.

§16 Temperatura Dalla monotonicità dell'entropia rispetto all'energia stabilita dal postulato III segue che

$$\frac{1}{T} \equiv \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} \quad (2.19)$$

è una funzione positiva. Inoltre, la condizione di equilibrio (2.3) non è altro che la condizione di uguaglianza delle temperature dei due gas. Positività e uguaglianza all'equilibrio sono tratti distintivi della temperatura.

§17 *Accordo con la nozione usuale di temperatura* Un tratto saliente della temperatura è che quando due corpi a temperatura differente sono posti in contatto, il calore fluisce dal corpo più caldo a quello più freddo. Dimostriamo questo teorema riferendoci per concretezza al sistema cilindro-pistone della figura 2.2.

Assumiamo che il pistone sia inizialmente rivestito di materiale adiabatico, per cui, inizialmente, i due gas sono due sistemi semplici, separatamente in equilibrio, caratterizzati dai valori U_{A_0} e U_{B_0} delle loro energie interne (i volumi e i numeri di moli sono fissati) e quindi da temperature

$$\frac{1}{T_{A_0}} = \frac{\partial S_A}{\partial U_A}(U_{A_0}), \quad \frac{1}{T_{B_0}} = \frac{\partial S_B}{\partial U_B}(U_{B_0})$$

con condizioni iniziali di temperatura T_{A_0} e T_{B_0} . Quando il rivestimento adiabatico viene tolto dal pistone, cioè il vincolo di adiabaticità viene rimosso, il sistema formato dai due gas subisce un processo che lo porta in uno stato finale di equilibrio. Per il postulato II, lo stato finale di equilibrio è caratterizzato dalla (2.3) in cui l'entropia è massima. La variazione di entropia ΔS tra lo stato iniziale e lo stato finale è dunque positiva, e il processo è irreversibile. Calcoliamo ΔS assumendo, per semplicità, che le variazioni in gioco siano abbastanza piccole in modo da poter approssimare le variazioni finite con differenziali. Allora

$$\Delta S \approx dS = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A + \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_B = \frac{\partial S_A}{\partial U_A} dU_A - \frac{\partial S_B}{\partial U_B} dU_A,$$

essendo $dU_B = -dU_A$, da cui

$$\Delta S \approx \left(\frac{1}{T_{A_0}} - \frac{1}{T_{B_0}} \right) \Delta U_A$$

Ma $\Delta S > 0$, quindi $\Delta U_A > 0$ se $T_{A_0} < T_{B_0}$, vale a dire, se la temperatura iniziale del gas A è inferiore a quella del gas B c'è un flusso di calore da B a A fin tanto che le temperature non si equalizzano, in conseguenza di questo, l'energia di A aumenta; analogamente, $\Delta U_A < 0$ se $T_{A_0} > T_{B_0}$ cioè il gas A cede energia al gas B se la sua temperatura iniziale è più elevata.

§18 *Accordo con le nozioni usuale di pressione* Lasciando adesso al pistone libero di muoversi, assumendo che sia fatto di un materiale diatermico e poroso (di modo che sia possibili scambi di calore e

materia tra i due gas), procedendo in modo analogo a prima, si arriva alle condizioni generali di equilibrio

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial U_A} \right|_{V_A, N_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial U_B} \right|_{V_B, N_B} \quad \text{cioè} \quad T_A = T_B \quad (2.20)$$

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right|_{U_A, N_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right|_{U_B, N_B} \quad \text{cioè} \quad \frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \quad (2.21)$$

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial N_A} \right|_{U_A, V_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial N_B} \right|_{U_B, V_B} \quad \text{cioè} \quad \frac{\mu_A}{T_A} = \frac{\mu_B}{T_B}, \quad (2.22)$$

ovvero

$$T_A = T_B \quad P_A = P_B \quad \mu_A = \mu_B$$

Tenuto conto che la definizione della pressione

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N_1, \dots, N_r}$$

estende la definizione meccanica di pressione che entra nella relazione $dU = -PdV = -(F/S)Sdh = \delta L_m$ e della condizione di equilibrio $P_A = P_B$, l'identificazione di P con la nozione usuale di pressione risulta stabilita, così come l'identificazione di $-PdV$ con il lavoro meccanico infinitesimo quasi-statico (cioè quando si ha uguaglianza tra pressione interna e la pressione esercitata dalle forze esterne).

§19 *Accordo con le nozioni usuale di potenziale chimico* Analogamente, il potenziale chimico

$$\mu_A = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V}$$

corrisponde alla nozione che entra nella relazione $dU = \mu_A dN_A = \delta L_c$, dove δL_c è il lavoro necessario per variare di dN_A il numero di moli del componente A . Si può inoltre dimostrare che la materia tende a fluire da regioni con potenziale chimico alto a regioni con potenziale chimico basso. Sempre riferendoci al sistema cilindro-pistone della figura 2.2, consideriamo uno stato iniziale in cui il pistone, di materiale diatermico, abbia raggiunto la posizione di equilibrio in cui le temperature e le pressioni di entrambi i gas sono uguali, ma non i loro potenziali chimici, che hanno valori μ_{A_0} e μ_{B_0} . Assumiamo che a questo istante, mediante un qualche artificio, il pistone sia reso poroso in modo tale che i due gas possano scambiarsi materia. Naturalmente, il numero totale di moli $N_A + N_B$ è costante. Calcoliamo la variazione di entropia tra lo stato iniziale sopra descritto e lo stato finale in cui i potenziali chimici dei due gas sono uguali. Procedendo come per la temperatura, otteniamo

$$\begin{aligned} \Delta S \approx dS &= \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A + \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_B = \frac{\partial S_A}{\partial N_A} dN_A - \frac{\partial S_B}{\partial N_B} dN_A \\ &= \frac{-\mu_A}{T} - \frac{-\mu_B}{T} \end{aligned}$$

essendo $dN_B = -dN_A$ e $T_A = T_B \equiv T$. Quindi,

$$\Delta S \approx \frac{\mu_B - \mu_A}{T} \Delta N_A > 0,$$

Si ha allora aumento del numero di moli di A , cioè $\Delta N_A > 0$, se $\mu_B > \mu_A$. Viceversa, numero di moli di A diminuisce, cioè $\Delta N_A < 0$, se $\mu_B < \mu_A$. Nel primo caso, si ha un flusso di materia da B a A , mentre nel secondo da A a B .

§20 *I differenziali di calore e lavoro quasi-statici* Se infine definiamo i seguenti differenziali (non esatti)

$TdS \equiv \delta Q$, il calore infinitesimo quasi-statico

$-PdV \equiv \delta L_m$, il lavoro meccanico infinitesimo quasi-statico

$\sum_{k=1}^r \mu_k dN_k = \delta L_c$, il lavoro chimico quasi-statico,

possiamo riscrivere la (2.11) come

$$dU = \delta Q + \delta L_m + \delta L_c, \quad (2.23)$$

che è l'usuale forma infinitesima della prima legge. In questo modo risulta completo il raccordo con le trattazioni usuali della termodinamica.

2.4 Omogeneità dell'entropia ed equazione di Gibbs-Duhem

§21 Una conseguenza matematica immediata dalla proprietà di additività dell'entropia è che per l'entropia di un sistema semplice è una funzione omogenea di grado 1 dei parametri estensivi, cioè se tutti i parametri estensivi sono moltiplicati per una costante λ , allora l'entropia è moltiplicata per la stessa costante,

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N) \quad (2.24)$$

Ne segue che per $\lambda = 1/V$ si ottiene

$$S\left(\frac{U}{V}, 1, \frac{N}{V}\right) = \frac{1}{V} S(U, V, N)$$

Posto $e = U/V$, $n = N/V$ e

$$s(e, n) = S(e, 1, n),$$

abbiamo la relazione

$$S(U, V, N) = V s(e, n) \quad (2.25)$$

Le variabili s , u e n rappresentano rispettivamente l'entropia, l'energia, e il numero di moli *per unità di volume*. Analogamente, si introducono quantità molari (per unità di mole) e specifiche (per unità di massa).

§22 *Equazione di Gibbs-Duhem* Derivando la (2.24) rispetto a λ , si ottiene

$$\frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda U} \frac{\partial \lambda U}{\partial \lambda} + \frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda V} \frac{\partial \lambda V}{\partial \lambda} + \frac{\partial S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda N} \frac{\partial \lambda N}{\partial \lambda} = S(U, V, N)$$

ovvero, dopo aver derivato rispetto a λ a primo membro e aver posto $\lambda = 1$,

$$\frac{\partial S(U, V, N)}{\partial U} U + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial V} V + \frac{\partial S(U, V, N)}{\partial N} N = S,$$

da cui

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N \quad (2.26)$$

che è nota come relazione di Gibbs- Duhem

2.5 Stabilità dei sistemi termodinamici

§23 *Stabilità* Il postulato II richiede che lo stato di equilibrio corrisponda ad un massimo dell'entropia. Questo implica, in particolare, che lo stato di equilibrio sia stabile se i vincoli esterni non sono modificati, e questo, a sua volta, implica che la funzione entropia di un sistema semplice sia una *funzione concava* dei parametri estensivi.

§24 *Se la funzione entropia non fosse concava, il sistema non sarebbe stabile.* Per dimostrare questo, consideriamo due sistemi identici, ciascuno con relazione fondamentale $S = S(U, V, N)$, in un recipiente con pareti rigide e adiabatiche. Nel mezzo del recipiente è posto un pistone come in figura 2.3. Per simmetria, pressioni e temperature a destra e a sinistra del pistone sono uguali, e quindi il sistema è in equilibrio e ci aspettiamo che rimanga in tale stato fin tanto che i vincoli non sono modificati. Tuttavia, se la dipendenza dell'entropia dall'energia interna fosse come mostrato qualitativamente in figura 2.4, questo non accadrebbe: avverrebbe un trasferimento di energia ΔU da un sistema ad un altro perché il valore di entropia corrispondente a questo scambio,

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$$

è maggiore del valore iniziale $2S(U, V, N)$. Affinché gli stati di equilibrio siano stabili occorre quindi che S sia una funzione concava dell'energia, cioè tale che, per qualunque valore di U e ΔU , si abbia

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N) \quad (2.27)$$

Questo implica la condizione locale

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0 \quad (2.28)$$

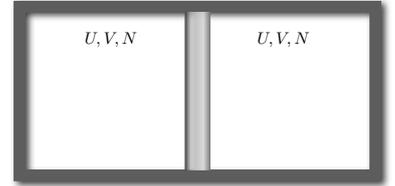


Figura 2.3: Due gas identici in condizioni termodinamiche identiche dentro un recipiente con pareti rigide e adiabatiche.

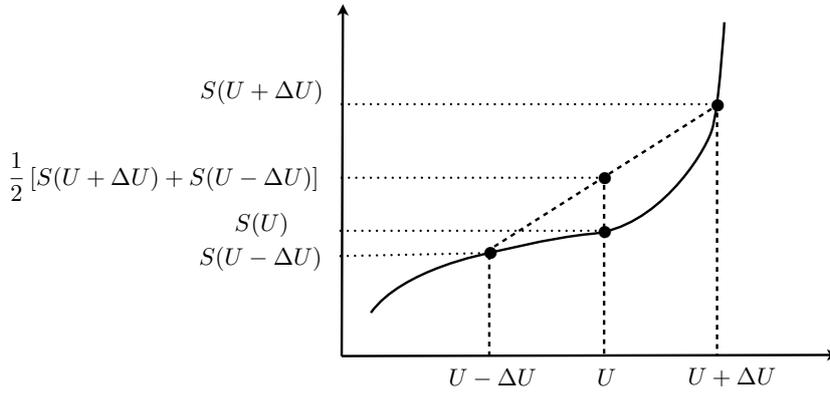


Figura 2.4: Ipotetica funzione entropia che comporta assenza di equilibrio stabile.

§25 Ragionando in maniera analoga per il volume, si conclude che l'entropia è una funzione concava del volume,

$$S(U, V + \Delta V, N) + S(U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N), \quad (2.29)$$

da cui

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0. \quad (2.30)$$

§26 Le considerazioni precedenti si estendono facilmente a più dimensioni. Nello spazio tridimensionale $S - U - V$, la condizione globale di stabilità richiede che la superficie dell'entropia $S = S(U, V, N)$ stia tutta sotto il suo piano tangente. L'espressione matematica di questo è che per ΔU e ΔV arbitrari si abbia

$$S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) \leq 2S(U, V, N). \quad (2.31)$$

Questo implica non solo che debbano valere le condizioni locali (2.28) e (2.30), ma anche che sia soddisfatta la condizione

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0. \quad (2.32)$$

§27 Le disuguaglianze (2.28) e (2.30) e (2.32) sono dette *condizioni locali di stabilità* e sono più deboli della *condizione globale di stabilità* data dalla disuguaglianza (2.31) che esprime la *proprietà di concavità* della relazione fondamentale $S = S(U, V)$.

Il discorso appena fatto si estende facilmente a relazioni fondamentali che includono i numeri molari N e più in generale a relazioni fondamentali $S = S(Y)$ dove Y è un vettore in uno spazio di dimensione arbitraria.

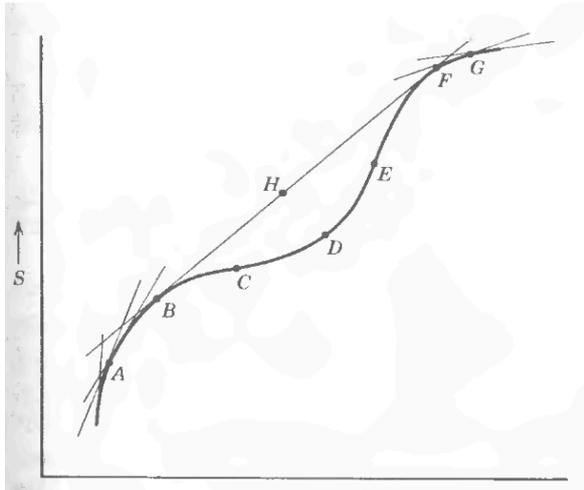


Figura 2.5: Sono disegnate le linee tangenti che sono dappertutto sopra la curva. La relazione fondamentale stabile è l'involuppo di queste linee tangenti superiori.

§28 *Costruzione di relazioni fondamentali stabili* Da modelli di meccanica statistica o per estrapolazione dei dati sperimentali è possibile che risultino relazioni fondamentali *microscopiche* che non hanno la proprietà di concavità. Da queste relazioni microscopiche è possibile ottenere una relazione fondamentale stabile mediante la costruzione mostrata in figura 2.5.

§29 *Positività dei calori molari* Le condizioni di stabilità pongono vincoli generali sui coefficienti termodinamici. Per esempio, la (2.28) implica che

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{V,N} = -\frac{1}{NT^2 c_v} \leq 0, \quad (2.33)$$

da cui segue che *la capacità termica molare deve essere positiva in un sistema stabile*. Le altre condizioni di stabilità impongono analoghe restrizioni su altre quantità fisicamente significative. Si accennerà ad alcune di queste alla fine del capitolo.

2.6 Principio di minimo per l'energia

§30 *Principio di massimo per l'entropia* Il postulato II stabilisce che l'entropia è massima rispetto ai parametri dei sottosistemi quando questi possono variare liberamente.

§31 *Principio di minimo per l'energia* Dal principio di massimo dell'entropia segue che: *Il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno non vincolato è tale da minimizzare l'energia per un dato valore dell'entropia totale*. Viceversa, dal principio di minimo dell'energia segue il principio di massimo dell'entropia.

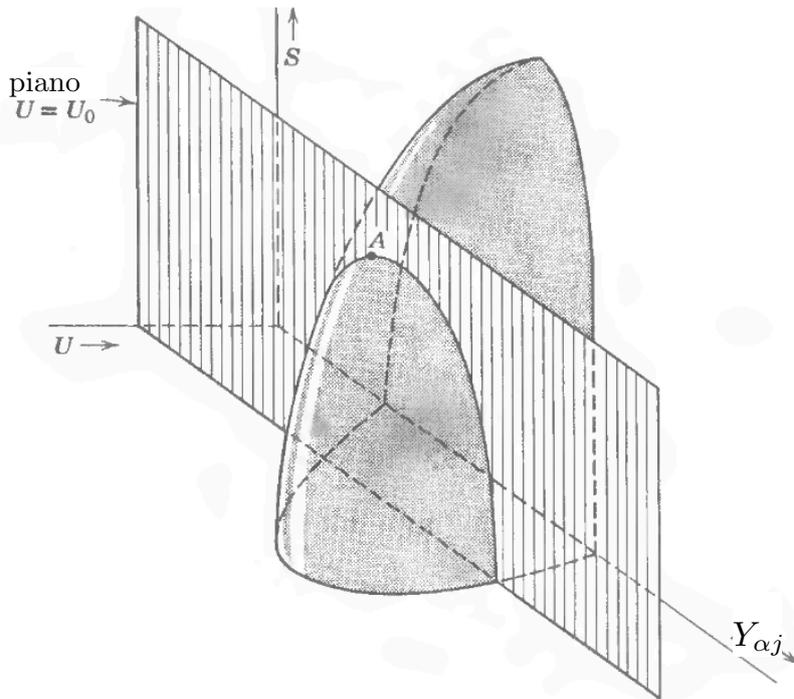


Figura 2.6: $U = U_0 = \text{costante}$ è il vincolo di conservazione dell'energia totale. $Y_{\alpha j}$ è un parametro che caratterizza il sottosistema α . Per esempio, il sistema è idealmente diviso in due sottosistemi come nella situazione descritta in figura 2.2 e $Y_{\alpha j}$ è l'energia di uno dei due sottosistemi.

§32 Mentre il principio di massimo dell'entropia si realizza spontaneamente in un sistema isolato, in un sistema le cui parti non sono inizialmente in equilibrio tra loro, la minimizzazione dell'energia non può essere ottenuta spontaneamente: occorre infatti garantire che le trasformazioni che portano allo stato finale di equilibrio sia sufficientemente lente, cioè *quasi-statiche*, in modo tale che l'entropia resti costante. Sia come sia, indipendentemente da come lo stato di equilibrio viene raggiunto, è importante sottolineare che esso soddisfa entrambe le condizioni di massimo dell'entropia e di minimo dell'energia.

2.7 Trasformazioni di Legendre

§33 Nelle rappresentazioni entropia ed energia i parametri estensivi giocano il ruolo di variabili indipendenti mentre i parametri intensivi sono concetti derivati. Questi ultimi sono tuttavia di più facile controllo sperimentale e si pone il problema di riformulare la relazione fondamentale in modo tale che i parametri intensivi possano giocare il ruolo di variabili indipendenti.

§34 Sia data un'equazione fondamentale della forma

$$Z = Z(Y) \quad (2.34)$$

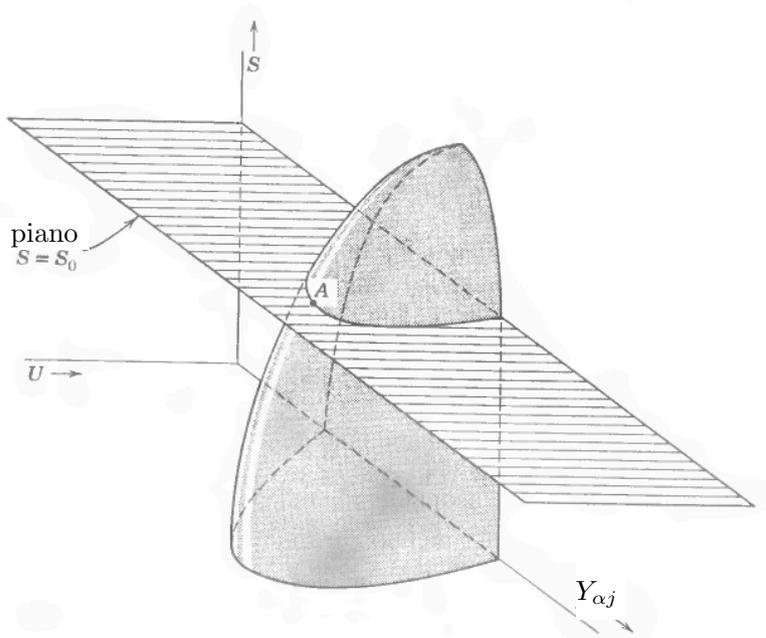


Figura 2.7: $S = S_0 = \text{costante}$ è il vincolo di conservazione dell'entropia totale. Stesse convenzioni della figura precedente

Z scalare (entropia S o energia interna U); $Y = (Y_1, \dots, Y_J)$ vettore (variabili estensive).

Si cerca un metodo dove le derivate

$$P = \frac{\partial Z}{\partial Y} \tag{2.35}$$

possono essere considerate come variabili indipendenti senza sacrificare niente dell'informazione contenuta nella relazione fondamentale (2.34). Questo problema formale ha la sua controparte in geometria e in alcuni altri campi della fisica. La soluzione del problema, impiegando la tecnica matematica delle trasformazioni di Legendre, è più intuitiva quando se ne dà un'interpretazione geometrica.

§35 Incominciamo a considerare il caso matematico in cui la relazione fondamentale è un funzione di solo una singola variabile indipendente, cioè il caso in cui Y è uno scalare. Geometricamente, la relazione il fondamentale $Z = Z(Y)$ è rappresentata da un curva in uno spazio bidimensionale con coordinate cartesiane Y e Z e la derivata $P = dZ/dY$ è la pendenza di questa curva. Ora, se desideriamo considerare P come variabile indipendente al posto di Y , il primo impulso potrebbe essere semplicemente di eliminare X tra le equazioni (2.34) e (2.35), con ciò ottenendo Z come un funzione di P , cioè $Z = Z(P)$. Un momento di riflessione indica, tuttavia, che in questo modo si sacrificerebbe un po' di contenuto matematico della relazione fondamentale (2.34) perché è chiaro, da un punto di vista

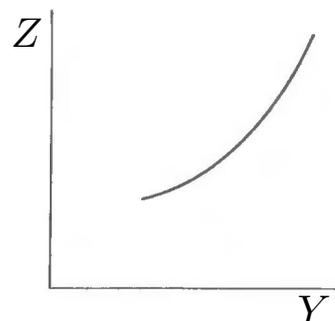


Figura 2.8: Relazione fondamentale nel caso scalare.

geometrico, che la conoscenza di Z come un funzione della pendenza dZ/dY non permettere di ricostruire la curva $Z = Z(Y)$. Infatti, ciascuna delle curve traslate mostrate in figura 2.9 corrisponde bene allo stesso modo alla relazione $Z = Z(P)$. Da un punto di vista analitico la relazione $Z = Z(P)$ è un'equazione differenziale del primo ordine, e la sua integrazione dà $Z = Z(Y)$ solo a meno di una costante indeterminata di integrazione. Pertanto si vede che accettare $Z = Z(P)$ come un'equazione di base al posto di $Z = Z(Y)$ comporterebbe il sacrificio di alcune informazioni originariamente contenute nella relazione fondamentale. Nonostante la desiderabilità di avere P come una variabile matematicamente indipendente questo sacrificio di contenuto informativo del formalismo sarebbe essere completamente inaccettabile.

§36 La soluzione al problema è fornita dalla dualità tra la convenzionale geometria dei punti e la geometria di Pluecker delle linee. Il concetto essenziale delle geometria delle linee è che una data curva può essere rappresentata bene allo stesso modo (a) come l'involuppo di un famiglia di rette tangenti, figura 2.10, o (b) come il luogo dei punti soddisfacente la relazione $Z = Z(Y)$. Qualsiasi equazione che ci consente di costruire la famiglia delle linee tangenti pertanto determina la curva bene tanto quanto la relazione $Z = Z(Y)$.

Così come ogni punto del piano è descritto da il due numeri Y e Z , così ogni linea retta nel piano può essere descritto da due numeri P e $Z^\#$, dove P è la pendenza della linea e $Z^\#$ è la sua intersezione con l'asse Z . Così come una relazione $Z = Z(Y)$ seleziona un sottoinsieme di tutti possibili punti (Y, Z) , una relazione $Z^\# = Z^\#(P)$ seleziona un sottoinsieme di tutte le possibili linee $(P, Z^\#)$. La conoscenza dell'intersezione $Z^\#$ delle linee tangenti come funzione della pendenza P ci consente di costruire la famiglia di linee tangenti linee e quindi la curva di cui sono l'involuppo. Così la relazione

$$Z^\# = Z^\#(P) \quad (2.36)$$

è completamente equivalente alla relazione fondamentale $Z = Z(Y)$. In questa relazione la variabile indipendente è P , così che l'equazione (2.36) fornisce una soluzione completa e soddisfacente del problema. Come la relazione $Z^\# = Z^\#(P)$ è matematicamente equivalente alla relazione $Z = Z(Y)$, essa può anche essere considerata una relazione fondamentale. Più precisamente, diremo che $Z = Z(Y)$ è la relazione fondamentale nella "rappresentazione Z " mentre $Z^\# = Z^\#(P)$ è la relazione fondamentale nella "rappresentazione $Z^\#$ ".

§37 La domanda che ora si pone è come calcolare la relazione $Z^\# = Z^\#(P)$ se è data la relazione $Z = Z(Y)$. L'operazione matematica

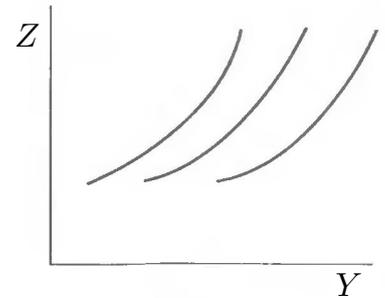


Figura 2.9: Relazione fondamentale nel caso scalare.

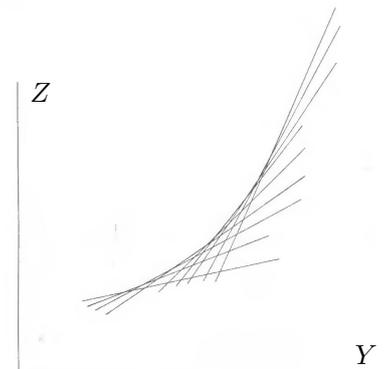


Figura 2.10: Relazione fondamentale nel caso scalare.

appropriata è nota come un *trasformazione di Legendre*. Consideriamo la retta tangente che passa per il punto (Y, Z) e ha una pendenza

$$P = \frac{dZ(Y)}{dY} \tag{2.37}$$

Se l'intercetta è $Z^\#$ si ha

$$P = \frac{Z - Z^\#}{Y - 0}$$

ovvero

$$Z^\# = Z - PY \tag{2.38}$$

Supponiamo adesso che sia data l'equazione $Z = Z(Y)$. Invertendo¹ adesso la (2.37) si determina $Y = Y(P)$, che, sostituita nell'eq. (2.38), fornisce la relazione desiderata tra $Z^\#$ e P ,

$$Z^\#(P) = Z(Y(P)) - PY(P) \tag{2.39}$$

ESEMPIO 2.3. Sia $Z = aY^2$. Allora

$$Z^\#(Y, P) = aY^2 - PY \quad \text{e} \quad P = 2aY \Rightarrow Y = \frac{P}{2a}$$

da cui

$$Z^\#(P) = Z^\#(Y(P), P) = a \frac{P^2}{4a^2} - P \frac{P}{2a} = -\frac{P^2}{4a}$$

Il problema inverso è quello di ritrovare la relazione $Z = Z(Y)$ se è nota la relazione $Z^\# = Z^\#(P)$. Prendendo il differenziale di $Z^\# = Z - PY$ e tenendo conto che $dZ = PdY$ si ottiene

$$dZ^\# = dZ - PdY - YdP = -YdP$$

ovvero

$$-Y = \frac{dZ^\#}{dP} \tag{2.40}$$

Eliminando $Z^\#$ e P dalle equazioni si ottiene la relazione $Z = Z(Y)$.

ESEMPIO 2.4. Sia $Z^\# = -P^2/(4a)$. Allora

$$Y = -\frac{dZ^\#}{dP} = \frac{P}{2a} \Rightarrow P = 2aY$$

da cui

$$Z(Y) = Z(Y, P(Y)) = Z^\# + PY = -\frac{4a^2Y^2}{4a} + 2aY^2 = aY^2$$

§38 La simmetria tra la trasformata di Legendre e la sua inversa è indicata dal seguente confronto schematico:

| | |
|-------------------------------------|--|
| $Z = Z(Y)$ | $Z^\# = Z^\#(P)$ |
| $P = \frac{dZ}{dY}$ | $-Y = \frac{dZ^\#}{dP}$ |
| $Z^\# = Z - PY$ | $Z = Z^\# + PY$ |
| eliminazione di Y e Z fornisce: | eliminazione di Y e $Z^\#$ fornisce: |
| $Z^\# = Z^\#(P)$ | $Z = Z(Y)$ |

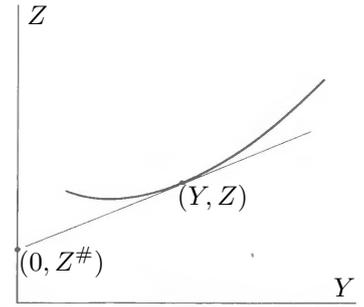


Figura 2.11: Relazione fondamentale nel caso scalare.
¹ L'inversione è possibile se $Z''(Y) \neq 0$, una condizione che è soddisfatta per il criterio di stabilità.

§39 La generalizzazione della trasformata di Legendre a funzioni di più variabili è semplice e diretta. La sua proprietà più importante è che è una trasformazione invertibile su funzioni concave o convesse che trasforma funzioni concave in funzioni concave e funzioni convesse in funzioni convesse.

§40 L'energia libera di Helmholtz $F = U - TS$ è la trasformata di Legendre dell'energia interna $U = U(S, V, N)$ rispetto alla variabile S . Per denotare questo scriveremo

$$F = U^\#(\underline{T}, V, N),$$

essendo $T = \partial U / \partial S$. La trasformazione diretta e quella inversa sono schematizzate nella seguente tabella.

| | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| $U = U(S, V, N)$ | $F = F(T, V, N)$ |
| $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ | $-S = \frac{\partial F}{\partial T}$ |
| $F = U - TS$ | $U = F + TS$ |
| eliminazione di U e S fornisce: | eliminazione di F e T fornisce: |
| $F = F(T, V, N)$ | $U = U(S, V, N)$ |

§41 L'entalpia $H = U + PV$ è la trasformata di Legendre dell'energia interna rispetto alla variabile V . Essendo $-P = \partial U / \partial V$, per evidenziare questo fatto scriveremo

$$U = U^\#(S, \underline{-P}, N).$$

La seguente tabella illustra questo fatto usando notazioni usuali.

| | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|
| $U = U(S, V, N)$ | $H = H(S, P, N)$ |
| $-P = \frac{\partial U}{\partial V}$ | $V = \frac{\partial H}{\partial P}$ |
| $H = U + PV$ | $U = H - PV$ |
| eliminazione di U e V fornisce: | eliminazione di H e P fornisce: |
| $H = H(S, P, N)$ | $U = U(S, V, N)$ |

§42 L'energia libera di Gibbs $G = U - TS + PV$ è la trasformata di Legendre dell'energia interna rispetto alle variabili S e V , ovvero

$$G = U^\#(\underline{T}, \underline{-P}, N)$$

Ecco la tabella con le notazioni usuali:

| | |
|---|---|
| $U = U(S, V, N)$ | $G = G(T, P, N)$ |
| $T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V}$ | $-S = \frac{\partial G}{\partial T}, \quad V = \frac{\partial G}{\partial P}$ |
| $G = U - TS + PV$ | $U = G + TS - PV$ |
| eliminazione di U e S e V fornisce: | eliminazione di G e T e P fornisce: |
| $G = G(T, P, N)$ | $U = U(S, V, N)$ |

§43 $\Omega = U - TS - \mu N$ è la trasformata dell'energia interna rispetto alle variabili S e N , cioè

$$\Omega = U^\#(\underline{T}, V, \underline{\mu}).$$

È noto come *potenziale gran canonico* o *energia libera di Landau*.

| | |
|--|---|
| $U = U(S, V, N)$ $T = \frac{\partial U}{\partial S}, \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$ $\Omega = U - TS - \mu N$ eliminazione di U e S e N fornisce: $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ | $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ $-S = \frac{\partial \Omega}{\partial T}, \quad -N = \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}$ $U = \Omega + TS + \mu N$ eliminazione di Ω e T e μ fornisce: $U = U(S, V, N)$ |
|--|---|

§44 Si osservi che dalla relazione di Gibbs-Duhem (2.26),

$$U = TS - PV + \mu N,$$

si ottiene

$$G = \mu N = \sum_k \mu_k N_k, \quad (2.41)$$

(cioè in presenza di una sola specie chimica, l'energia libera di Gibbs molare G/N è il potenziale chimico) e

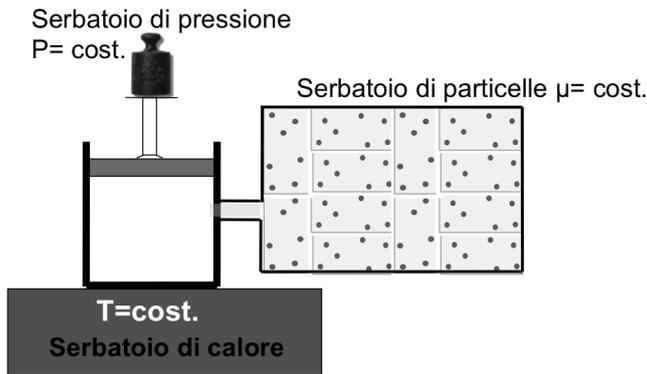
$$\Omega = -PV \quad (2.42)$$

Dalla relazione di Gibbs-Duhem segue inoltre che la trasformata di Legendre di U rispetto a tutte le variabili estensive, cioè $U - TS + PV - \mu N$ è identicamente nulla.

§45 *Rappresentazioni termodinamiche equivalenti della relazione fondamentale* Abbiamo già sottolineato che $U = U(S, V, N)$ fornisce una rappresentazione equivalente della relazione fondamentale $S = S(U, V, N)$. Poiché la trasformata di Legendre è invertibile, le funzioni $H = H(S, P, N)$, $F = F(T, V, N)$, $G = G(P, T, N)$ e $\Omega = \Omega(V, P, \mu)$, che sono trasformate di Legendre dell'energia interna $U = U(S, V, N)$, forniscono anch'esse delle rappresentazioni equivalenti della relazione fondamentale.

2.8 Potenziali termodinamici e principi di minimo

§46 Le trasformate di Legendre dell'energia interna sono dette *potenziali termodinamici*.



§47 *Principio generale di minimo per i potenziali termodinamici* Sia $U^\#$ un potenziale termodinamico con variabili intensive P_1, P_2, \dots . Allora il valore di equilibrio di un qualunque parametro interno non vincolato in un sistema in contatto con un insieme di serbatoi (con parametri intensivi P_1^0, P_2^0, \dots), è tale da minimizzare $U^\# = U^\#(\underline{P}_1, \underline{P}_2, \dots)$ a valori costanti P_1, P_2, \dots (uguali a P_1^0, P_2^0, \dots).

2.9 Potenziali termodinamici e stabilità

§48 *Convessità della funzione energia* La condizione di stabilità, espressa matematicamente dalla condizione di concavità della funzione entropia, si traduce nella condizione di convessità per l'energia interna come funzione dei parametri estensivi.

La condizione di convessità globale è

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N). \quad (2.43)$$

e le condizioni locali adesso sono

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \geq 0, \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = -\frac{\partial P}{\partial V} \geq 0. \quad (2.44)$$

e

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0. \quad (2.45)$$

§49 I risultati precedenti possono essere estesi ai potenziali termodinamici tenendo presente il seguente fatto matematico: Se U è una funzione convessa di Y allora $U^\#$ è una funzione concava di P . Per esempio, per il potenziale di Helmholtz, si ha

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0.$$

§50 *Altre conseguenze fisiche della stabilità* Siano

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P && \text{coefficiente di espansione termica,} \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T && \text{compressibilità isoterma,} \\ \kappa_S &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S && \text{compressibilità adiabatica,} \\ c_P &= \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P && \text{capacità termica molare a pressione costante,} \\ c_v &= \frac{T}{N} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V && \text{capacità termica molare a volume costante.}\end{aligned}$$

Allora si dimostra che

$$c_P - c_v = \frac{Tv\alpha^2}{\kappa_T} \quad \text{e} \quad \frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{c_v}{c_P}.$$

Inoltre dalle condizioni di stabilità segue che

$$\begin{aligned}c_P &\geq c_v \geq 0 \\ \kappa_T &\geq \kappa_S \geq 0.\end{aligned}$$

Perciò entrambe le capacità termiche ed entrambe le compressibilità devono essere positive per un sistema stabile. *L'aggiunta di calore, sia essa a pressione costante o a volume costante, necessariamente fa aumentare la temperatura di un sistema stabile (di più per un processo a volume costante che per uno a pressione costante). E la diminuzione di volume, sia essa isoterma o isoentropica, necessariamente fa aumentare la pressione di un sistema stabile (di più per un processo isoterma che per uno isoentropico).*

2.10 *Transizioni di fase*

§51 La materia esiste in diverse fasi, stati differenti della materia con proprietà qualitativamente diversi. Una transizione di fase è la trasformazione di un sistema da uno stato di aggregazione ad un altro. La caratteristica distintiva di una transizione di fase è il brusco cambiamento di una o più proprietà fisiche alla minima variazione di variabili termodinamiche come la temperatura.

Una transizione di fase è detta del primo ordine se comporta un salto discontinuo in una qualche variabile. La proprietà discontinua è chiamato *parametro d'ordine*. Le transizioni di fase del primo ordine sono quelle che coinvolgono un calore latente. Durante tali transizioni, un sistema termodinamico assorbe o rilascia una quantità di energia fissa, e generalmente grande. Poiché l'energia non può essere istantaneamente trasferita dal sistema all'ambiente circostante,

le transizioni del primo ordine sono associate a “regimi di fase mista” in cui alcune parti del sistema hanno completato la transizione, mentre altre ancora no. Questo fenomeno è familiare a chiunque abbia mai bollito un po' d'acqua: l'acqua non diventa subito vapore, ma forma una turbolenta mistura di acqua e vapore acqueo. I sistemi a fase mista sono difficili da studiare, a causa della loro dinamica violenta e difficili da controllare. Comunque, molte importanti transizioni sono incluse in questa categoria, comprese le transizioni solido/liquido/gas (aeriforme).

Ogni transizione di fase ha un proprio parametro d'ordine. I possibili parametri d'ordine spaziano su una grande varietà di proprietà fisiche. Queste proprietà includono la densità di una transizione liquido-gas, la magnetizzazione in un ferromagnete, la dimensione di un cluster collegato in una transizione di percolazione, e una funzione d'onda condensata in un superfluido o superconduttore. Una transizione di fase continua (o del secondo ordine) si verifica quando la discontinuità nel salto si avvicina a zero.

§52 *Punti critici* Nei sistemi contenenti fasi liquide e gassose, è presente una speciale combinazione di pressione e temperatura, nota come punto critico, dove la transizione liquido/gas diventa del secondo ordine. Vicino al punto critico, il fluido è sufficientemente caldo e compresso che la distinzione fra le due fasi è praticamente inesistente. Ciò è associato al fenomeno dell'opalescenza critica: il liquido ha un aspetto simile al latte, dovuto alle fluttuazioni della densità a tutte le lunghezze d'onda possibili, incluse quelle della luce visibile.

§53 *Simmetria* Le transizioni di fase spesso (ma non sempre) avvengono tra fasi a differente simmetria. Si consideri, ad esempio, la transizione tra un fluido (liquido o gas) e un cristallo. Un fluido, che è composto di atomi sistemati in modo disordinato ma omogeneo, possiede la simmetria traslazionale continua: ogni punto all'interno del fluido ha le stesse proprietà di qualsiasi altro punto. Un cristallo, d'altra parte, è formato da atomi sistemati in un reticolo regolare. Ogni punto nel solido non è simile agli altri, a meno che questi punti non siano separati da una stessa distanza reticolare.

Generalmente, in una transizione di fase, si può distinguere una fase più simmetrica rispetto alle altre. La transizione da una fase più simmetrica ad una meno simmetrica va sotto il nome di *rottura di simmetria*. Nella transizione fluido-solido, ad esempio, la simmetria rotta è la traslazione nel continuo. Quando la simmetria è rotta, è necessario introdurre una o più nuove variabili per descrivere lo stato del sistema. Ad esempio, nella fase ferromagnetica si deve introdurre

la magnetizzazione, la cui direzione è scelta spontaneamente quando il sistema viene raffreddato al di sotto del punto di Curie.

§54 *Transizioni di fase del primo ordine* La transizione di fase in termodinamica è rappresentabile soddisfacentemente dal diagramma delle fasi: il diagramma delle fasi è un piano pressione e temperatura come quello indicato in figura 2.12. Come si vede nella figura ogni punto del piano (T, P) rappresenta un determinato valore dei parametri della sostanza (a volume costante, anche se non necessariamente). Ogni punto rappresenta quindi una ben determinata fase della sostanza, eccetto che i punti che si trovano sulle linee: queste linee curve vengono dette linee di transizione, che dividono nettamente le fasi della sostanza. Sulle linee di transizione avviene il passaggio da una fase all'altra della sostanza: la transizione avviene solo per determinate coppie di valori (T, P) e chiaramente dipendono dal tipo di sostanza. Il punto C è il punto critico, cioè il punto dato da (T_{cr}, P_{cr}) , che rappresenta il valore massimo della temperatura per il quale la sostanza si può trovare nello stato liquido, oltre tale temperatura la sostanza può trovarsi solo in stato gassoso. Il punto $p_t = (T_t, P_t)$ è detto punto triplo: esso rappresenta l'unica coppia di valori per una determinata sostanza, nella quale le tre fasi coesistono simultaneamente. Questo punto è caratteristico per ogni sostanza e quindi viene usato con successo nella taratura della temperatura dei termometri.

§55 *Equazione di Clapeyron* L'equazione che caratterizza le transizioni di fase del primo ordine con pressione e temperatura che rimangono costanti, va ricercata nella conservazione dell'energia libera di Gibbs G . Consideriamo allora una trasformazione reversibile nella quale sono costanti la pressione e la temperatura: si conserva il potenziale di Gibbs: $G_i = G_f$. Ciò significa che per un cambiamento infinitesimo della pressione e temperatura, da $P \rightarrow P + dP$ e $T \rightarrow T + dT$ si avrà $G_i + dG_i = G_f + dG_f$, da cui:

$$dG_i = dG_f \rightarrow -S_i dT + V_i dP = -S_f dT + V_f dP$$

dalla quale si ottiene l'equazione differenziale di Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_f - S_i}{V_f - V_i} = \frac{\lambda}{T(V_f - V_i)}$$

dove λ rappresenta il calore latente di trasformazione.

§56 *Un modello meccanico semplice per le transizioni di fase* Nel suo testo di termodinamica, Callen introduce un semplice modello meccanico per illustrare le caratteristiche salienti delle transizioni di fase.

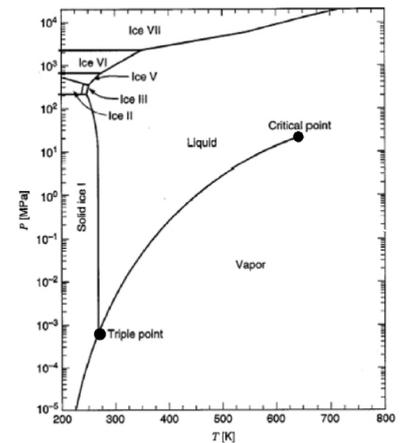


Figura 2.12: Diagramma delle fasi dell'acqua.

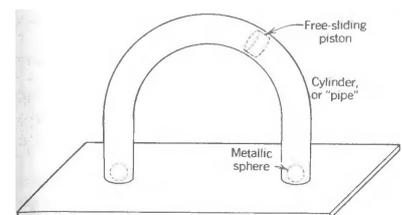


Figura 2.13: Modello meccanico di Callen.

Con riferimento alla figura 2.13, consideriamo una sezione di tubo semicircolare chiuso ad entrambe le estremità. Il tubo è posto verticalmente su un tavolo, a forma di U invertito. Il tubo contiene un pistone interno che può scorrere liberamente e che separa il tubo in due sezioni, ognuna delle quali contiene una mole di un gas. Come si vedrà, la simmetria del sistema ha importanti conseguenze e a rompere questo simmetria assumiamo che ogni sezione del tubo contenga un piccolo cuscinetto metallico (cioè, una sfera metallica piccola). I due cuscinetti sono di metalli diversi, con diverso coefficienti di espansione termica. Ad una qualche temperatura particolare, che designiamo con T_c , le due sfere hanno raggi uguali; a temperature maggiori di T_c la sfera a destra è più grande.

Il pistone, momentaneamente portato all'apice del tubo, può cadere in una delle "gambe", comprimendo il gas in quella gamba e espandendo il gas nell'altra gamba. In ciascuno di questi stati di equilibrio in competizione, la differenza di pressione compensa esattamente l'effetto del peso del pistone.

In assenza dei due cuscinetti, i due stati di equilibrio competizione sarebbero interamente equivalenti. Ma con i due cuscinetti la posizione più stabile di equilibrio è quella a sinistra se $T > T_c$ ed è quella a destra se $T < T_c$.

Da un punto di vista termodinamico, l'energia libera del sistema è $F = U - TS$, e l'energia U contiene sia l'energia potenziale gravitazionale del pistone sia le familiari energie termodinamiche dei due gas (e, naturalmente, le energie termodinamiche dei due cuscinetti, che assumeremo piccole e/o uguali). Così l'energia libera del sistema ha due minimi locali, con il minimo più basso che corrisponde al pistone che si trova dal lato della sfera più piccola.

Come la temperatura è abbassata sotto T_c , i due minimi dell'energia libera si scambiano. con il minimo assoluto che passa dal lato destro a quello sinistro. Lo spostamento dello stato equilibrio da uno minimo locale all'altro costituisce una *transizione di fase del primo ordine*, indotta da un cambiamento della temperatura oppure dal cambiamento di un qualche altro parametro termodinamico.

☞ *Stati tra i quali si verifica una transizione del primo ordine sono distinti e si verificano in regioni separate dello spazio delle configurazioni termodinamiche.*

Consideriamo adesso il caso in cui il pistone si trovi nello stato corrispondente al minimo più elevato, vale a dire nello stesso lato del tubo dove si trova il cuscinetto più grande. Trovandosi in un minimo dell'energia libera, il pistone rimarrà temporaneamente in quel minimo anche se sottoposto a fluttuazioni termodinamiche ("moto browniano"). Dopo un tempo sufficientemente lungo, una fluttua-

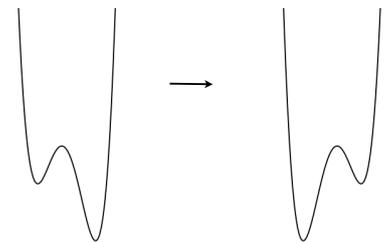


Figura 2.14: Grafici dell'energia libera per una transizione di fase del primo ordine.

zione gigante porterà il pistone a superare la barriera e a stabilirsi nel punto di minimo stabile. E allora rimarrà in questo minimo più profondo fino a una anche più grande (e enormemente meno probabile) fluttuazione lo riporterà indietro nel minimo meno stabile, dopo di che lo scenario si ripete. La probabilità di fluttuazioni decade così rapidamente con l'aumentare della loro ampiezza che *il sistema spende quasi tutto il tempo nel minimo stabile*. Tutta questa dinamica è ignorata dalla termodinamica macroscopica, che concerne solo gli stati di equilibrio stabile.

Consideriamo infine il caso in cui i cuscinetti a sfere sono identici o assenti. Allora a basse temperature il due minimi in competizione sono equivalenti. Tuttavia, come la temperatura viene aumentata, le due posizioni di equilibrio del pistone si alzano nel tubo, e si avvicinano all'apice. Sopra di una certa temperatura T_{cr} , c'è solo una posizione di equilibrio, con il pistone all'apice del tubo. Inversamente, abbassando la temperatura da $T > T_{cr}$ a $T < T_{cr}$, il singolo stato di equilibrio si biforca in due stati di equilibrio (simmetrici). La temperatura T_{cr} è la *temperature critica*, e la transizione a T_{cr} è una *transizione di fase del secondo ordine*.

☞ *Stati in cui si verifica una transizione di fase del secondo ordine sono stati contigui nello spazio delle configurazioni termodinamiche.*

APPENDICE

2.A La trasformata di Legendre-Fenchel

Nella letteratura matematica la trasformata di Legendre è anche nota come *trasformata LF* o di *Legendre-Fenchel* in onore del matematico Werner Fenchel (1905-1988) che ne studiò varie generalizzazioni. Sia $f(x)$ una funzione convessa reale a valori reali. La trasformata LF di $f(x)$ è definita dalla formula variazionale

$$f^*(p) = \max_x [px - f(x)] \tag{2.46}$$

dove il massimo è calcolato tra tutti i punti x nel dominio della funzione. Equivalentemente, $f^*(p)$ può essere definita in termini di minimo:

$$f^*(p) = - \min_x [f(x) - px] \tag{2.47}$$

La definizione data nella sezione 2.7 segue le convenzioni della termodinamica e differisce da questa per un segno: $f^\#(p) = -f^*(p)$.

Se f è derivabile, allora $f^*(p)$ può essere interpretato come il negativo della intercetta con l'asse y della linea tangente al grafico di f che ha inclinazione p ; si veda la figura a lato. Se la funzione f è derivabile, per massimizzare $px - f(x)$ rispetto a x , si pone la sua derivata $p - f'(x)$ uguale a zero. Quindi l'espressione ha un estremo per $x = x(p)$, soluzione di

$$p = f'(x) \tag{2.48}$$

Se f è convessa, questo è un massimo perché la derivata seconda è negativa:

$$\frac{d^2}{dx^2} (px - f(x)) = -f''(x) < 0.$$

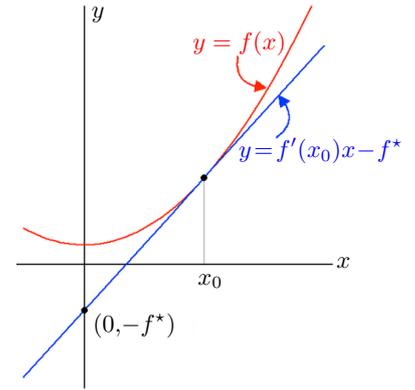
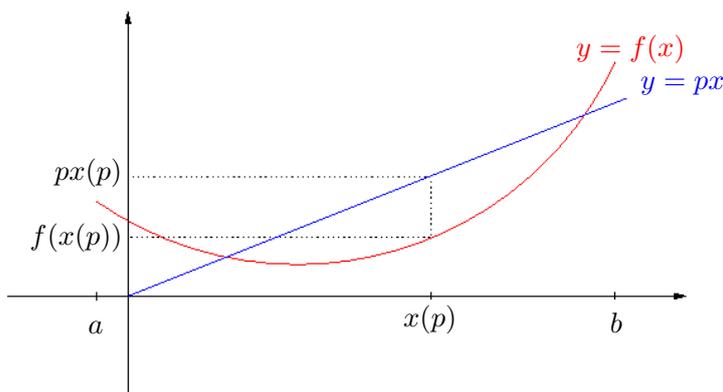


Figura 2.15: Diagramma che illustra la trasformazione di Legendre della funzione $f(x)$, mostrata in rosso. f^* è il valore della trasformata di Legendre, $f^*(p_0)$, dove $p_0 = f'(x_0)$ è la pendenza della curva nel punto x_0 ; f^* è determinato dall'intersezione della linea tangente al punto (mostrata in blu) con l'asse verticale nel punto $(0, -f^*)$. Notare che per qualsiasi altro punto della curva rossa convessa, una retta tracciata attraverso quel punto con la stessa pendenza, come la linea blu avrà un intercetta y sopra il punto $(0, -f^*)$, dimostrando che f^* è effettivamente un massimo. In alternativa, $(0, -f^*)$ è la distanza verticale a x_0 tra la curva rossa e la retta blu spostata in alto in modo che passi per l'origine, cioè il valore massimo di $px - f(x)$.

Figura 2.16: la funzione è definita nell'intervallo $[a, b]$. La differenza $px - f(x)$ raggiunge il valore massimo in $x(p)$. Il valore di $f^*(p)$ è $px(p) - f(x(p))$.

Allora si ottiene

$$f^*(p) = px - f(x) \quad (2.49)$$

dove $x = x(p)$ è la funzione di p ottenuta per inversione della (2.48). Si riottengono così (a meno di un segno inessenziale) i risultati esposti nella sezione 2.7.

Sotto l'ipotesi di differenziabilità e convessità si può dimostrare che la trasformata LF è involutiva

$$f^{**} \equiv (f^*)^* = f \quad (2.50)$$

Arnold, nel suo libro di metodi matematici della meccanica classica, fornisce una dimostrazione geometrica di questa relazione, ma se ne può dare anche una dimostrazione algebrica: si ponga per comodità $g(p) = f^*(p)$, allora

$$g^*(x) = xp - g(p)$$

dove $p = p(x)$ è definita implicitamente dall'eq. $x = g'(p)$. Ma $g(p) = f^*(p) = py - f(y)$ dove y è definito implicitamente dall'eq. $p = f'(y)$. Ora,

$$g'(p) = y(p) + py'(p) - f'(y(p))y'(p) = y(p)$$

dove $y(p)$ è definito da $p = f'(y(p))$. Allora $x = g'(p(x))$ e quindi

$$\begin{aligned} (f^*)^*(x) &= xp(x) - g(p(x)) \\ &= y(p(x))p(x) - [p(x)y(p(x)) - f(y(p(x)))] \\ &= f(x), \end{aligned}$$

che è quello che si voleva dimostrare.

§57 Energia libera Calcoliamo la trasformata LS dell'entropia (cambiata di segno, per avere una funzione convessa) $f(U) = -S(U)$.

$$f^*(p) = \max_U [pU + S(U)].$$

Il massimo è raggiunto per $U = U(p)$ soluzione di

$$p = -\frac{dS(U)}{dU}.$$

Ma $dS/dU = 1/T$, dove T è la temperatura, quindi $p = -1/T$. Allora

$$f^*(T) = -\frac{1}{T}U(T) + S(U(T)) = -\frac{1}{T} [U(T) - TS(U(T))]$$

Dunque (a meno del fattore moltiplicativo $1/T$), la trasformata LF dell'entropia è l'energia libera $F = U - TS$.

3

Termodinamica di non equilibrio ed equilibrio locale

Indice

| | | |
|------|---|----|
| 3.1 | <i>Processi irreversibili</i> | 33 |
| 3.2 | <i>Equilibrio termodinamico locale</i> | 36 |
| 3.3 | <i>Regime idrodinamico</i> | 39 |
| 3.4 | <i>Affinità e flussi</i> | 42 |
| 3.5 | <i>Leggi fenomenologiche in approssimazione lineare</i> | 46 |
| 3.6 | <i>Principio di Curie e relazioni di Onsager</i> | 49 |
| 3.7 | <i>Trasporto del calore e diffusione di particelle</i> | 50 |
| 3.8 | <i>Relazione di Einstein</i> | 53 |
| 3.9 | <i>Effetti termoelettrici</i> | 54 |
| 3.10 | <i>Equazioni di bilancio in fluidi semplici</i> | 56 |
| 3.11 | <i>Equazioni di Navier-Stokes per fluidi newtoniani</i> | 59 |
| | APPENDICE | 63 |
| 3.A | <i>La derivata funzionale</i> | 63 |

In questo capitolo consideriamo la termodinamica di non equilibrio lineare che si basa sull'ipotesi di equilibrio termodinamico locale, sulle equazioni di bilancio (conservazione della massa, quantità di moto, ecc.) e la relazione lineare tra le forze e flussi che segue da principi di simmetria e da considerazioni fenomenologiche.

Il riferimento classico per la termodinamica di non equilibrio è il libro *Non-Equilibrium Thermodynamics* di S. R. De Groot e P. Mazur (Dover, ultima edizione 2011, prima edizione, 1962)

3.1 *Processi irreversibili*

§58 Per quanto la caratterizzazione degli stati di equilibrio fornita dalla *termodinamica di equilibrio* sia estremamente utile, il nostro interesse principale è soprattutto nei processi e non tanto negli stati.

La termodinamica dell'equilibrio fornisce due metodi che ci permettono di inferire alcune informazioni limitate circa i processi, ma

ognuno di questi metodi è indiretto e ci fornisce un'informazione abbastanza scarsa. In primo luogo, dallo studio degli stati iniziali e finali di un processo è possibile determinare l'effetto di un processo nella sua totalità. In secondo luogo, se un processo si verifica in modo estremamente lento, possiamo modellizzarlo con un processo idealizzato, non fisico, un *processo quasi-statico*. Tuttavia, nessuno di questi due metodi affronta il problema centrale dei *tassi di variazione temporale dei processi fisici*.

L'estensione della termodinamica che ha come riferimento i tassi dei processi fisici è la teoria della *termodinamica del non equilibrio* o *termodinamica irreversibile*.

§59 Implicito nel postulato I della termodinamica di equilibrio è l'**esistenza di altri stati** dei sistemi macroscopici, diversi da quelli di equilibrio, e che per descrivere questi stati sono richieste altre grandezze fisiche oltre ai parametri estensivi di equilibrio.

Nell'ambito della descrizione macroscopica, i processi di interesse più generale si verificano in sistemi continui, come il flusso di energia in una sbarra con un gradiente di temperatura continuo. Per suggerire il modo corretto di scegliere tali parametri, incominciamo con il caso di un sistema discreto formato da sottosistemi.

Più precisamente, consideriamo un sistema composto, formato da più sottosistemi semplici caratterizzati da variabili estensive Y_α , in cui α etichetta i vari sottosistemi. Se i sottosistemi sono isolati l'uno dall'altro, essi possono essere individualmente in equilibrio termodinamico, con valori definiti delle rispettive variabili. Cominciando con un tale stato di equilibrio e collegando i sotto-sistemi tra loro, cioè permettendo loro di interagire l'un l'altro, i sottosistemi inizieranno ad evolvere nel corso del tempo, il che si tradurrà in una dipendenza dal tempo delle variabili estensive $Y_\alpha(t)$.

Un presupposto essenziale è che *i processi di interazione tra sistemi macroscopici siano lenti rispetto a quelli microscopici all'interno dei singoli sottosistemi che riportano ciascuno di essi all'equilibrio termodinamico*.

In altri termini, i tempi caratteristici per i processi macroscopici, cioè per le evoluzioni dei Y_α , sono molto più grandi dei tempi tipici delle interazioni microscopiche. *In questo scenario, si può ritenere che il sistema composto subisce una trasformazione tra gli stati macroscopici tale da permettere di assegnare un significato all'entropia istantanea $S(Y_\alpha)$, con la stessa forma funzionale dell'equilibrio termodinamico*.

§60 *Affinità e flussi in un sistema discreto* Nella descrizione di un processo irreversibile individuamo due tipi di parametri: uno che descrive la *forza* che guida il processo e uno che descrive la *risposta* a questa forza.

Per chiarire questo punto, consideriamo un sistema isolato composto costituito da due sistemi semplici A e B , con rispettive variabili estensive Y_A e Y_B . Poiché queste corrispondono a quantità conservate, la somma

$$Y_A(t) + Y_B(t) = Y^{\text{tot}} = \text{cost.} \quad (3.1)$$

rimane costante nel tempo se i sottosistemi A e B possono scambiare o meno la quantità globalmente conservata. Secondo il postulato III, l'entropia del sistema composto è

$$S^{\text{tot}}(t) = S_A(Y_A(t)) + S_B(Y_B(t)) \quad (3.2)$$

Per Y^{tot} fissato, Y_B è interamente determinato dal valore di Y_A , quindi S^{tot} è in realtà solo una funzione di quest'ultimo, che per brevità indichiamo con Y . In equilibrio termodinamico, S^{tot} è massima, vale a dire la sua derivata rispetto a Y deve annullarsi:

$$S^{\text{tot}'}(Y) = S'(Y_A) - S'(Y_B) = \mathcal{F}_A - \mathcal{F}_B = 0 \quad (3.3)$$

Pertanto, in equilibrio termodinamico la cosiddetta *affinità*

$$\mathcal{A} = S^{\text{tot}'}(Y) = \mathcal{F}_A - \mathcal{F}_B \quad (3.4)$$

coniugata alla variabile estensiva di stato Y si annulla. Reciprocamente, quando $\mathcal{A} \neq 0$, il sistema è fuori equilibrio. In questo caso si avvia un processo che porta il sistema all'equilibrio: \mathcal{A} agisce quindi come una forza generalizzata (ed è talvolta indicata come tale).

Ad esempio, una diversità di temperature risulta in un'affinità

$$\mathcal{A}_E = \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}, \quad (3.5)$$

e allo stesso modo si ha per sistemi semplici

$$\mathcal{A}_V = \frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B} \quad (3.6)$$

e (notare i segni!)

$$\mathcal{A}_N = \frac{\mu_B}{T_B} - \frac{\mu_A}{T_A}. \quad (3.7)$$

§61 La risposta di un sistema ad un'affinità \mathcal{A}_k non nulla consiste in una variazione della quantità estensiva coniugata Y_k . Questa risposta è descritta da un flusso, cioè da un tasso di variazione

$$J_k = \frac{dY_k}{dt} \quad (3.8)$$

che descrive quanto della quantità Y_k viene trasferita dal sistema B al sistema A tempo nell'unità di tempo.

§62 *Produzione di entropia* Le affinità e flussi introdotti sopra permettono di scrivere la derivata nel tempo dell'entropia istantanea in un modo conveniente. Così, differenziando $S^{\text{tot}}(t)$ rispetto al tempo si ottiene il tasso di produzione di entropia

$$\frac{dS^{\text{tot}}}{dt} = \sum_k \frac{\partial S^{\text{tot}}}{\partial Y_k} \frac{dY_k}{dt} \equiv S^{\text{tot}'}(Y) \cdot \frac{dY}{dt}, \quad (3.9)$$

vale a dire, usando le definizioni (3.3) e (3.8) delle affinità e dei flussi,

$$\frac{dS^{\text{tot}}}{dt} = \sum_k \mathcal{A}_k J_k = \mathcal{A} \cdot J, \quad (3.10)$$

Una proprietà importante di questo tasso di variazione è la sua struttura bilineare nelle affinità e nei flussi, come reso esplicito dall'ultimo membro della (3.10).

3.2 *Equilibrio termodinamico locale*

§63 Passiamo ora alla descrizione dei sistemi macroscopici fuori dall'equilibrio che, su scala macroscopica, possono essere visti come mezzi continui, a partire dall'espressione delle variabili estensive Y adatte a tale situazione. Per brevità, la possibile dipendenza dal tempo delle variabili termodinamiche non sarà menzionata in questa sezione.

§64 *Variabili termodinamiche locali* Il punto di partenza quando si tratta un sistema non omogeneo macroscopico è quello di dividerlo (mentalmente) in piccole celle di dimensioni fissate, ma non necessariamente universali, che soddisfano due condizioni:

- (1) ogni cella può essere significativamente trattata come un sistema termodinamico per conto suo, cioè ogni cella deve essere abbastanza grande che le fluttuazione relative delle grandezze termodinamiche usuali calcolate nella cella sono trascurabili;
- (2) le proprietà termodinamiche variano di poco sulla scala delle celle, vale a dire, le celle non possono essere troppo grandi, in modo che (approssimativamente) valga una condizione di omogeneità dentro ciascuna cella.

Sotto queste ipotesi, si possono definire variabili termodinamiche locali, corrispondenti ai valori assunti in ciascuna cella, marcata dalla sua posizione spaziale \mathbf{r} , dai parametri estensivi: $U(\mathbf{r}), N_k(\mathbf{r}), \dots$. Poiché la dimensione di ciascuna cella è fisicamente irrilevante fintanto che soddisfa le due condizioni suddette, non vi è alcuna variabile locale corrispondente al volume V , che entra solo il gioco come dominio su cui \mathbf{r} assume i valori.

Promuovendo \mathbf{r} ad una variabile continua, questi parametri termodinamici locali diventano campi, che saranno collettivamente essere indicati come $Y = Y(\mathbf{r}) = (Y_1(\mathbf{r}), Y_2(\mathbf{r}), \dots)$.

§65 *Quantità di moto* Poiché la separazione tra le celle è irrilevante, nulla impedisce alla materia di scorrere da una cella a quelle vicine; sono quindi richiesti ulteriori parametri estensivi per descrivere questo movimento, vale a dire le tre componenti della *quantità di moto totale* $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ delle particelle in ciascuna cella. Per un sistema isolato, la quantità di moto totale è una quantità conservata, come lo sono l'energia e (in assenza di reazioni chimiche) i numeri delle particelle. Così la quantità di moto è sullo stesso piano dell'energia e del numero di particelle. Si osservi che, ovviamente, i valori effettivi della quantità di moto $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ dipendono dal sistema di riferimento scelto per descrivere il sistema.

§66 *Variabile intensiva coniugata alla quantità di moto* Anche se un sistema in equilibrio termodinamico globale è a maggior ragione in equilibrio meccanico, si potrebbe anche aggiungere la sua quantità di moto totale \mathbf{P} alla lista dei suoi parametri caratteristici — anche se questo è inutile. L'unico interesse a far questo è che ci permette di trovare il parametro coniugato intensivo della quantità di moto.

L'entropia di un sistema di massa M non cambia se è a riposo (energia $E = U$, entropia $S(U, \mathbf{P} = 0) = S_0(U)$) o in moto collettivo con quantità di moto \mathbf{P} , nel qual caso la sua energia diventa $E = U + \mathbf{P}^2/2M$ e la sua entropia $S(U, \mathbf{P})$, in modo che

$$S(E, \mathbf{P}) = S_0 \left(E - \frac{\mathbf{P}^2}{2M} \right) \quad (3.11)$$

Differenziando questa identità rispetto alla quantità di moto \mathbf{P} , si arriva alla variabile coniugata

$$\mathcal{F}_{\mathbf{P}} = \frac{\partial S}{\partial \mathbf{P}} = -\frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial S_0}{\partial U} = -\frac{\mathbf{v}}{T} \quad (3.12)$$

dove \mathbf{v} è la velocità del sistema.

Nota. Come sempre in teoria dei campi, ci si basa su una descrizione euleriana, in cui si studiano le variazioni delle variabili termodinamiche nel tempo a una data posizione, indipendentemente dal fatto che le particelle microscopiche in una data cella non rimangono le stesse nel tempo, ma passano continuamente da una cella all'altra.

§67 *Densità delle variabili estensive* Invece delle variabili termodinamiche locali, che dipendono dalla dimensione arbitraria delle

celle, è più conveniente introdurre le loro densità, ossia le quantità per unità di volume: densità di energia interna $e(\mathbf{r})$, densità di numero di particelle $n_k(\mathbf{r})$, densità di quantità di moto $\mathbf{p}(\mathbf{r})$, ... Queste saranno, con l'eccezione dell'energia interna, indicate con la lettera minuscola corrispondente, e quindi collettivamente come $\mathbf{y} = \mathbf{y}(\mathbf{r}) = (y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots)$.

In alternativa, si può anche considerare le quantità per unità di massa, che verranno indicate in minuscolo con un pedice m : $e_m(\mathbf{r})$, $n_{k,m}(\mathbf{r})$, ..., e collettivamente $\mathbf{y}_m = \mathbf{y}_m(\mathbf{r}) = (y_{1,m}(\mathbf{r}), y_{2,m}(\mathbf{r}), \dots)$, con l'eccezione della quantità di moto per unità di massa, che è il campo di velocità di flusso che sarà indicato con $\mathbf{v}(\mathbf{r})$. Indicando con $\rho(\mathbf{r})$ la densità di massa nel punto \mathbf{r} , si ha banalmente l'identità

$$\mathbf{y}(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\mathbf{y}_m(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

Poiché si ipotizza che ogni piccola cella è in ogni istante in uno stato di equilibrio termodinamico, si può significativamente associare ad essa un'entropia locale $S(\mathbf{r})$ e da questa si può definire la *densità locale di entropia* $s(\mathbf{r})$ e la *densità di entropia per unità di massa* $s_m(\mathbf{r})$.

§68 *Equilibrio termodinamico locale* L'importante ipotesi di equilibrio termodinamico locale è l'assunzione che la dipendenza di $s(\mathbf{r})$ dalle densità delle variabili termodinamiche locali sia data dalla stessa equazione fondamentale (a meno di un termine di volume) tra l'entropia e i parametri estensivi in un sistema in equilibrio termodinamico e quindi che, localmente, valga l'equazione di Gibbs (2.12).

Per un sistema semplice in equilibrio meccanico (cioè tale che il campo di velocità $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ si annulla in ogni punto), questo significa richiedere che valgano le relazioni

$$s(\mathbf{r}) = s^{\text{eq}}(e(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})) \quad (3.14)$$

$$ds(\mathbf{r}) = \frac{1}{T(\mathbf{r})} de(\mathbf{r}) - \frac{\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} dn(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

I parametri intensivi coniugati all'energia e al numero di particelle sono dunque, rispettivamente,

$$\mathcal{F}_E(\mathbf{r}) = \frac{1}{T(\mathbf{r})} \quad (3.16)$$

$$\mathcal{F}_N(\mathbf{r}) = -\frac{\mu(\mathbf{r})}{T(\mathbf{r})} \quad (3.17)$$

In generale, per variabili estensive $\mathbf{y}(\mathbf{r}) = (y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots)$, la

condizione di equilibrio locale significa che valgono le relazioni

$$s(\mathbf{r}) = s^{\text{eq}}(y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots) \quad (3.18)$$

$$ds(\mathbf{r}) = \sum_k \mathcal{F}_k(\mathbf{r}) dy_k(\mathbf{r}), \quad (3.19)$$

dove

$$\mathcal{F}_k(\mathbf{r}) = \frac{\partial s(\mathbf{r})}{\partial y_k(\mathbf{r})}. \quad (3.20)$$

§69 Dopo aver sommato (integrato) su tutte le celle, l'entropia totale del sistema risulta

$$S^{\text{tot}} = \sum_k \int \mathcal{F}_k(\mathbf{r}) y_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}, \quad (3.21)$$

per cui la variabile intensiva coniugata $\mathcal{F}_k(\mathbf{r})$ può essere anche vista come la derivata funzionale¹ dell'entropia totale,

¹ Si veda l'appendice 3.A.

$$\mathcal{F}_k(\mathbf{r}) = \frac{\delta S^{\text{tot}}}{\delta y_k(\mathbf{r})} = \frac{\partial s(\mathbf{r})}{\partial y_k(\mathbf{r})}, \quad (3.22)$$

Le relazioni

$$\mathcal{F}_k(\mathbf{r}) = \mathcal{F}_k(y_1(\mathbf{r}), y_2(\mathbf{r}), \dots) \quad (3.23)$$

per le $\mathcal{F}_k(\mathbf{r})$ sono le *equazioni locali di stato del sistema*. Si verifica facilmente che l'ipotesi di equilibrio locale equivale ad assumere che le equazioni di stato locali abbiano la stessa forma delle equazioni di stato di un sistema in equilibrio termodinamico globale.

I campi di densità $y(\mathbf{r})$ e i loro coniugati $\mathcal{F}_k(\mathbf{r})$ sono genericamente chiamati *campi idrodinamici*.

3.3 Regime idrodinamico

§70 *Regime idrodinamico* Quando è soddisfatta l'ipotesi di equilibrio termodinamico locale, solitamente si dice che il sistema è nel *regime idrodinamico*. In generale, questo è un regime di lunghezze d'onda lunghe e di bassa frequenza.

In questa sezione discuteremo in dettaglio quali limiti sono posti sulle scale di lunghezza e i campi idrodinamici in questo regime. Nel fare questo, utilizzeremo nozioni elementari di fisica statistica che verranno comunque riprese e motivate in un capitolo successivo.

Le fluttuazioni in una quantità estensiva di un sistema termodinamico sono tipicamente $\sim N^{-1/2}$, dove N è il numero di particelle nel sistema. Così, piccole variazioni dei parametri del sistema di ordine $\sim N^{-1/2}$ non disturbano l'equilibrio del sistema e sono reversibili. La termodinamica di equilibrio si occupa di sistemi nel limite di volume grande — *limite termodinamico* — e le fluttuazioni sono così trascurabili.

§71 Risoluzione spaziale Nel regime idrodinamico si assume la descrizione introdotta in §64, cioè in termini di piccole celle abbastanza grandi che le fluttuazioni relative delle grandezze termodinamiche nella celle sono trascurabili e non troppo grandi, in modo che valga una condizione di omogeneità dentro ciascuna cella. Denotiamo con λ l'ordine di dimensione lineare delle celle, che possiamo pensare quindi come cubetti di lato λ . Se la cella k -esima ha N_k particelle, allora dobbiamo fare in modo che questo numero sia abbastanza grande per trascurare le fluttuazioni. Tuttavia dobbiamo anche garantire che sia abbastanza piccolo in modo da poter considerare liscia la variazione dei campi idrodinamici $T(\mathbf{r}), n(\mathbf{r}), \dots$. La dimensione della cella è delimitata da questi due vincoli

$$N_k \gg 1, \quad \lambda \ll \text{scala di variazione dei campi} \quad (3.24)$$

§72 Evoluzione temporale In termodinamica di equilibrio, un processo che passa attraverso una fitta successione di stati di equilibrio forma una curva nello spazio generato dalle variabili termodinamiche. Questa serie di stati di equilibrio può essere usata per approssimare un processo reale mediante un processo quasi-statico. Ad ogni passo si deve garantire che il sistema abbia raggiunto il suo stato di equilibrio cioè il processo deve essere lento rispetto a un tempo microscopico τ_{micro} . Nei sistemi di non-equilibrio c'è una scala di tempo caratteristico per l'evoluzione di tutto il sistema, τ_{macro} . Quindi, per un tempo scala Δt , l'equilibrio sarà mantenuto in una data cella particolare se

$$\tau_{\text{micro}} \ll \Delta t \ll \tau_{\text{macro}}, \quad (3.25)$$

cioè ci deve essere una separazione delle scale temporali.

§73 Intensità dei campi Si deve altresì assicurare che la variazione nei campi in ogni cella non sia così grande da distruggere l'equilibrio del sistema (cioè consistente con le fluttuazioni nel sistema). Questo fornisce un vincolo sui gradienti ∇A massimi dei campi idrodinamici

$$\frac{\lambda \nabla A}{A} < \frac{\delta A}{A} \ll 1, \quad (3.26)$$

dove δA è l'entità della fluttuazione della proprietà termodinamica A nella cella di dimensione lineare λ . Questo criterio insieme a quelli sopra dovrebbe assicurare che il sistema è in equilibrio locale.

§74 Nozioni elementari di teoria delle fluttuazioni Per assicurarsi che il sistema sia in equilibrio locale è necessario calcolare le fluttuazioni della temperatura e della pressione. Se immaginiamo di cercare di misurare la temperatura di un sistema localmente con un piccolo termometro, allora può essere che la lettura fluttui quando fluttua

il valore locale dell'energia. Possiamo quindi ottenere la stima della fluttuazioni nei parametri intensivi (come ad esempio la temperatura) utilizzando le fluttuazioni nei parametri estensivi qui riportati.

$$\frac{\delta U}{U} = \left(\frac{k_B}{Nc_v} \right)^{1/2}, \quad \Delta U = Nc_v \Delta T \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta T}{T} = \left(\frac{k_B}{Nc_v} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

$$\frac{\delta V}{V} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{V} \right)^{1/2}, \quad \Delta V = \kappa_T \Delta P \quad \Rightarrow \quad \frac{\delta P}{P} = \left(\frac{k_B T}{P^2 V \kappa_T} \right)^{1/2} \quad (3.28)$$

§75 Gas Per un gas in condizioni standard di temperatura e pressione possiamo stimare i limiti sulle varie scale temporali nel sistema per garantire l'equilibrio locale. Per un gas tipico, il tempo microscopico è $\tau_{\text{micro}} \sim \nu_{\text{coll}}^{-1}$, dove ν_{coll}^{-1} è la frequenza di collisione delle particelle del gas, per cui

$$\tau_{\text{micro}} \sim 10^{-10} \text{ s}$$

La scala di lunghezza delle celle deve essere dell'ordine del cammino libero medio

$$\lambda \sim 10^{-7} \text{ m}$$

Il numero di particelle in ciascuna cella è quindi

$$N_k \sim (10^{-7})^3 10^{25} = 10^4,$$

che è sufficiente per una buona statistica. I gradienti massimi di temperatura nel sistema devono essere inferiori a

$$\frac{\delta T}{T} = \left(\frac{2}{3N_k} \right)^{1/2} \sim 5 \times 10^{-3} \quad \Rightarrow \quad \nabla T \sim 10^7 \text{ K m}^{-1}$$

§76 Liquidi Per un liquido in cui non c'è un'ovvia scala di lunghezza (la spaziatura intermolecolare e la lunghezza di correlazione sono dello stesso ordine, e sono troppo piccole) possiamo usare le fluttuazioni del numero di particelle nella cella per calcolare la scala di lunghezza appropriata. Per l'acqua in condizioni standard di pressione e temperatura, $\kappa_T \sim 0.5 \text{ GPa}^{-1}$, quindi

$$\frac{\delta n}{n} = \left(\frac{k_B T \kappa_T}{V} \right)^{1/2} \sim 10^{-2} \quad \Rightarrow \quad V^{1/3} \sim 2 \text{ nm}$$

Corrispondentemente $N_k \sim 300$. Utilizzando $C_v \sim 75 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, il gradiente massimo di temperatura deve essere inferiore a

$$\frac{\delta T}{T} \sim 10^{-5} \quad \Rightarrow \quad \nabla T \sim 10^5 \text{ K m}^{-1}$$

Così l'approssimazione di equilibrio locale può essere mantenuta in modo abbastanza accurato sia per liquidi e gas a grandi gradienti di temperatura. Tuttavia, va notato che vicino alle transizioni di fase, la dimensione λ della cella può divergere siccome κ_T diverge. Il gradiente massimo di temperatura allora scende a zero perché le fluttuazioni delle variabili estensive diventano troppo grandi. È quindi impossibile mantenere l'equilibrio locale e il regime idrodinamico cessa di valere.

3.4 Affinità e flussi

§77 *Equazioni di bilancio* Si consideri una regione V all'interno di un mezzo continuo, delimitata da una superficie (immateriale) ∂V . Sia $G(t)$ la quantità di una determinata grandezza termodinamica estensiva all'interno di questo volume. Per semplicità, consideriamo qui solo il caso di una quantità scalare. Le corrispondenti densità e quantità per unità di massa sono rispettivamente indicate con $g = g(t, \mathbf{r})$ e $g_m = g_m(t, \mathbf{r})$.

Introducendo la densità locale di massa $\rho = \rho(t, \mathbf{r})$, si ha [cfr. eq. (3.13)]

$$G = G(t) = \int_V g d^3\mathbf{r} = \int_V \rho g_m d^3\mathbf{r}. \quad (3.29)$$

Ad ogni punto \mathbf{r} della superficie ∂V , il quantitativo di G che fluisce attraverso un elemento di superficie infinitesima $d\Sigma$ nell'intervallo di tempo $[t, t + dt]$ è dato da

$$dG = J_G \cdot \mathbf{n} d\Sigma dt, \quad (3.30)$$

dove $\mathbf{n} = \mathbf{n}(\mathbf{r})$ denota il vettore unitario normale alla superficie, rivolto verso l'esterno di V , mentre $J_G = J_G(t, \mathbf{r})$ è la *densità di corrente* o *densità di flusso* (spesso indicato come flusso) di G .

L'equazione integrale di bilancio per G è

$$\frac{dG}{dt} + \int_{\partial V} J_G \cdot \mathbf{n} d\Sigma = \int_V \sigma_G d^3\mathbf{r}. \quad (3.31)$$

$\sigma_G = \sigma_G(t, \mathbf{r})$ è una *densità di sorgente* (con segno, se negativo a volte si parla di "pozzo"), che descrive il tasso con cui viene creata la quantità G per unità di volume. In parole, la somma del tasso netto di variazione di G all'interno della regione V e del flusso di G uscente attraverso la superficie ∂V per unità di tempo è pari alla quantità di G creata per unità di tempo nella regione.

Come di consueto² si passa dalla forma integrale alla forma locale di bilancio

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \nabla \cdot J_G = \sigma_G. \quad (3.32)$$

o, equivalentemente,

$$\frac{\partial(\rho g_m)}{\partial t} + \nabla \cdot J_G = \sigma_G. \quad (3.33)$$

Nel caso in cui la densità di sorgente è nulla, cioè per quantità conservate G , queste equazioni di bilancio locale si riducono alle cosiddette *equazioni di continuità*.

§78 Produzione di entropia Nel caso dell'entropia, che non è una quantità conservata, l'equazione di equilibrio generale (3.31) diventa

$$\frac{dS}{dt} = - \underbrace{\int_{\partial V} J_S \cdot nd\Sigma}_{\frac{dS_{\text{ext}}(t)}{dt}} + \underbrace{\int_V \sigma_S d^3r}_{\frac{dS_{\text{int}}(t)}{dt}}, \quad (3.34)$$

dove J_S è la densità di flusso di entropia e σ_S è la densità di sorgente dell'entropia, che è necessariamente non negativa. Il primo termine a secondo membro,

$$\frac{dS_{\text{ext}}}{dt} \equiv - \int_{\partial V} J_S \cdot nd\Sigma,$$

deriva dagli scambi con l'esterno della regione V in considerazione. Il secondo termine

$$\frac{dS_{\text{int}}}{dt} \equiv \int_V \sigma_S d^3r \geq 0$$

corrisponde invece alla creazione di entropia dovuta a cambiamenti *interni* alla regione V e può essere non nullo anche per sistemi isolati. Questo contributo è chiamato *tasso di produzione di entropia* o anche più brevemente *produzione di entropia* o anche *dissipazione*.

Se V corrisponde all'intero volume di un sistema isolato, allora dS_{ext}/dt si annulla, perché per definizione il sistema non scambia niente con l'ambiente. In questo caso, il tasso di variazione di entropia è dovuto solo a dS_{int}/dt e quindi, essendo $\sigma_S \geq 0$, si ha

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \sigma_S d^3r \geq 0, \quad \text{per un sistema isolato} \quad (3.35)$$

Questa disuguaglianza è la *seconda legge della termodinamica* per un sistema per cui vale la condizione di equilibrio locale. Per un sistema non isolato, dalla positività di σ_S e dalla equazione di bilancio (3.34), segue la disuguaglianza

$$\frac{dS}{dt} \geq - \int_{\partial V} J_S \cdot nd\Sigma, \quad \text{per un sistema non isolato} \quad (3.36)$$

² Nel primo termine dell'equazione di bilancio, $G(t)$ può essere sostituito con l'integrale di volume (3.29), e la derivata rispetto al tempo può essere scambiata con l'integrazione di volume. A sua volta, il secondo termine sul lato destro dell'equazione (3.31) può essere trasformato con l'aiuto del teorema della divergenza, portando a

$$\int_V \frac{\partial g}{\partial t} d^3r + \int_V \nabla \cdot J_G d^3r = \int_V \sigma_G d^3r.$$

Poiché l'uguaglianza deve valere per una regione V arbitraria, si ottiene l'equazione di equilibrio locale (3.32).

Osserviamo infine che l'equazione di bilancio locale (3.32) corrispondente alla (3.34) è

$$\frac{\partial s}{\partial t} + \nabla \cdot J_S = \sigma_S. \quad (3.37)$$

§79 Affinità e flussi L'ipotesi di equilibrio locale che la densità di entropia locale $s(t, \mathbf{r})$ ha la stessa dipendenza dalle variabili termodinamiche $y(t, \mathbf{r})$, porta all'equazione (3.19),

$$ds(\mathbf{r}) = \sum_k \mathcal{F}_k(\mathbf{r}) dy_k(\mathbf{r}),$$

da cui seguono due relazioni importanti:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_k \mathcal{F}_k \frac{\partial y_k}{\partial t}. \quad (3.38)$$

e, tenuto conto del significato del flusso, cioè l'eq. (3.30),

$$J_S = \sum_k \mathcal{F}_k J_k, \quad (3.39)$$

Prendendo la divergenza di questa identità, otteniamo

$$\nabla \cdot J_S = \sum_k [\nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k + \mathcal{F}_k \nabla \cdot J_k].$$

Inserendo questa divergenza e la derivata temporale (3.38) nell'equazione di bilancio locale (3.37), si ottiene

$$\begin{aligned} \sigma_S &= \sum_k \left[\mathcal{F}_k \frac{\partial y_k}{\partial t} + \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k + \mathcal{F}_k \nabla \cdot J_k \right] \\ &= \sum_k \left\{ \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k + \mathcal{F}_k \left[\frac{\partial y_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k \right] \right\} \\ &= \sum_k \nabla \mathcal{F}_k \cdot J_k, \end{aligned}$$

dove nell'ultimo passaggio si è tenuto conto dell'equazione di continuità

$$\frac{\partial y_k}{\partial t} + \nabla \cdot J_k = 0$$

per le quantità termodinamiche localmente conservate.

Definendo adesso le *affinità* mediante

$$\mathcal{A}_k = \nabla \mathcal{F}_k \quad (3.40)$$

il tasso di produzione di entropia può essere scritto come

$$\sigma_S = \sum_k \mathcal{A}_k \cdot J_k \quad (3.41)$$

§80 *Osservazioni* Il tasso di produzione di entropia in un mezzo continuo ha dunque la stessa struttura bilineare nelle affinità e nei flussi come in un sistema termodinamico discreto. Questo rimane vero se si considera non solo lo scambio di quantità scalari (come il numero di particelle o di energia), ma anche lo scambio di quantità vettoriali (come quantità di moto) o quando si permette che avvengano reazioni chimiche.

Si devono tuttavia notare alcune differenze:

- σ_S è il tasso di produzione di entropia per unità di volume, mentre dS^{tot}/dt è per l'intero volume del sistema;
- I flussi J sono in realtà densità di flusso, in contrasto con i flussi discreti J , che sono tassi di variazione;
- le affinità coniugate alla quantità scalari estensive in un mezzo continuo sono i gradienti dei parametri intensivi, mentre nel caso discreto sono differenze.

Si osservi che poiché la variabile intensiva coniugata ad un parametro vettoriale estensivo è un vettore, come esemplificato dall'eq. (3.12) per la quantità di moto, si trova facilmente che l'affinità corrispondente è un tensore di rango 2. In tal caso, la densità di flusso è anch'essa un tensore di rango 2.

§81 *Sistema semplice in equilibrio meccanico* Come esempio delle considerazioni sopra, consideriamo il sistema semplice con equazione locale di Gibbs (3.15), cioè

$$ds = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\mathcal{F}_E} de + \underbrace{\left(-\frac{\mu}{T}\right)}_{\mathcal{F}_N} dn.$$

Per la formula (3.39), la densità di flusso di entropia è

$$J_S = \underbrace{\frac{1}{T}}_{\mathcal{F}_E} J_E + \underbrace{\left(-\frac{\mu}{T}\right)}_{\mathcal{F}_N} J_N. \quad (3.42)$$

che rispecchia esattamente l'equazione locale di Gibbs (come deve essere in equilibrio locale). Si osservi inoltre che se si introduce il flusso del calore

$$J_Q = TJ_S = J_E - \mu J_N \quad (3.43)$$

si ha una relazione del tutto analoga alla relazione termodinamica di equilibrio

$$\delta Q = TdS$$

che collega il calore quasi-statico δQ con il differenziale dell'entropia. L'analogia con la termodinamica di equilibrio è resa ancora più vivida se riscriviamo la disuguaglianza (3.36) usando il flusso del calore J_Q :

$$\frac{dS}{dt} \geq - \int_{\partial V} \frac{J_Q}{T} \bullet nd\Sigma,$$

che è analoga alla disuguaglianza di Clausius $dS \geq \delta Q/T$.

Troviamo infine una formula utile per il tasso di produzione di entropia. Questo è dato dalla (3.41) ed è

$$\begin{aligned} \sigma_s &= \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \bullet J_E - \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \bullet J_N \\ &= -\frac{1}{T^2} J_E \bullet \nabla T + \frac{\mu}{T^2} J_N \bullet \nabla T - \frac{1}{T} J_N \bullet \nabla \mu \\ &= -\frac{1}{T} \left(\frac{1}{T} J_E - \frac{\mu}{T} J_N \right) \bullet \nabla T - \frac{1}{T} J_N \bullet \nabla \mu, \end{aligned}$$

dove J_E è la densità di flusso dell'energia interna e J_N è la densità di flusso di particelle.

Utilizzando la densità di flusso di entropia (3.42), si può riscrivere la produzione di entropia come

$$\sigma_s = -\frac{1}{T} J_S \bullet \nabla T - \frac{1}{T} J_N \bullet \nabla \mu. \quad (3.44)$$

e utilizzando la densità di flusso di calore (3.42), si ottiene la formula equivalente

$$\sigma_s = J_Q \bullet \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{1}{T} J_N \bullet \nabla \mu. \quad (3.45)$$

da quest'ultima formula segue che le affinità coniugate a J_Q e J_N sono rispettivamente $\nabla(1/T)$ e $-(1/T)\nabla\mu$.

3.5 Leggi fenomenologiche in approssimazione lineare

§82 Le affinità e flussi introdotti nella sezione precedente per descrivere sistemi non in equilibrio termodinamico sono inutili fintanto che non vengono integrati con delle relazioni che specificano come i flussi sono legati agli altri parametri termodinamici. Nel quadro della termodinamica, queste sono *leggi fenomenologiche* che coinvolgono coefficienti, caratteristici di ogni sistema e che devono essere desunti da misure sperimentali. Per arrivare a tali leggi, si introducono alcune ipotesi fisiche che portano a semplificare la forma funzionale di queste relazioni. I diversi coefficienti che entrano nelle leggi non possono essere del tutto arbitrari, ma sono limitati da considerazioni di simmetria nonché dalle relazioni scoperte da Lars Onsager (1931), che, in un approccio macroscopico, possono essere considerate come principi fondamentali aggiuntivi.

§83 *Sistemi termodinamici Markoviani* Per un dato sistema termodinamico, i vari parametri locali intensivi $\mathcal{F} = (\mathcal{F}_k)$, affinità $\mathcal{A} = (\mathcal{A}_k)$ e flussi $J = (J_k)$ — dove per brevità la natura tensoriale delle quantità è stato omesso — rappresentano un insieme di variabili che non sono pienamente vincolate dall'assunzione di equilibrio termodinamico locale, cioè dalla sola validità delle equazioni di stato locali. Per chiudere il sistema di equazioni per queste variabili, sono necessarie ulteriori relazioni, e più precisamente relazioni tra i flussi e gli altri parametri.

In generale, un dato flusso $J_j(\mathbf{r}, t)$ potrebbe avere una dipendenza dai valori dei parametri intensivi \mathcal{F} e affinità \mathcal{A} ad ogni istante e punto dello spazio consentiti dalla causalità, cioè a qualsiasi tempo $t' \leq t$ e posizione \mathbf{r}' soddisfacente la condizione $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \leq c(t - t')$, con c la velocità della luce nel vuoto.

In molti sistemi, si può tuttavia assumere che i flussi in un dato momento dipendano solo dai valori dei parametri intensivi e delle affinità allo stesso istante, e quindi allo stesso punto spaziale. Per questi *sistemi markoviani*, si ha così

$$J_j(t, \mathbf{r}) = J_j[\mathcal{F}(t, \mathbf{r}), \mathcal{A}(t, \mathbf{r})]. \quad (3.46)$$

Nota. L'assunzione di rapporti istantanei tra causa ed effetto esclude automaticamente fenomeni di isteresi, in cui la storia passata del sistema gioca un ruolo essenziale, come per esempio nei ferromagneti.

§84 *Processi lineari in sistemi termodinamici Markoviani* Una espansione Taylor del flusso visto come una funzione delle affinità dà

$$J_j(\mathcal{F}, \mathcal{A}) = J_j^{\text{eq}} + \sum_k L_{jk}(\mathcal{F}) \mathcal{A}_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} L_{jkl}(\mathcal{F}) \mathcal{A}_k \mathcal{A}_l + \dots, \quad (3.47)$$

dove i *coefficienti cinetici* L_{jk}, L_{jkl}, \dots dipendono solo dai parametri intensivi. Per rendere conto del possibile movimento del sistema, è stata inserita una corrente di equilibrio J_k^{eq} , che tuttavia non contribuisce alla produzione di entropia. In presenza di tale corrente, invece della (3.41), la relazione tra il tasso di produzione di entropia e le affinità e i flussi è

$$\sigma_S = \sum_k \mathcal{A}_k \tilde{J}_k, \quad (3.48)$$

con

$$\tilde{J}_k \equiv J_k - J_k^{\text{eq}}. \quad (3.49)$$

Quando le affinità sono piccole si può approssimare il flusso con i termini di primo ordine, mentre i termini di ordine superiore possono essere trascurati. Tale *processo lineare* obbedisce quindi la relazione

generale

$$\tilde{J}_j = \sum_k L_{jk} \mathcal{A}_k \quad (3.50)$$

In questo caso, il tasso di produzione di entropia (3.41) diventa

$$\sigma_S = \sum_k L_{jk} \mathcal{A}_j \mathcal{A}_k \quad (3.51)$$

Poiché il prodotto $\mathcal{A}_j \mathcal{A}_k$ è simmetrico nello scambio delle quantità j e k , solo la parte simmetrica $1/2(L_{jk} + L_{kj})$ contribuisce alla produzione di entropia, mentre la parte antisimmetrica non contribuisce. (Si osservi che il requisito che $\sigma_S \geq 0$ comporta, tra l'altro, che $L_{jj} > 0$ per ogni j .)

Si osservi inoltre che nella relazione (3.50) (o, più generalmente nella (3.47)), si presume che un dato flusso J_j dipenda non solo dall'affinità coniugata \mathcal{A}_j , ma anche dalle altre affinità \mathcal{A}_k con $k \neq j$.

§85 *Scalari, vettori e tensori* Se le affinità e flussi sono vettori o tensori di rango 2 o superiore (rispetto allo spazio fisico tridimensionale), i coefficienti cinetici stessi sono tensori. Per esempio, nel caso del trasporto vettoriale, i coefficienti di primo ordine sono tensori \mathbb{L}_{jk} di rango 2.

Consideriamo, per esempio una teoria con due variabili estensive scalari, $A = A(t, \mathbf{r})$ e $B = B(t, \mathbf{r})$ e una variabile estensiva vettoriale $\mathbf{V} = \mathbf{V}(t, \mathbf{r})$ che descrive un ipotetico sistema con equazione fondamentale di Gibbs

$$ds = \mathcal{F}_A da + \mathcal{F}_B db + \mathbf{F}_V \bullet d\mathbf{v}$$

(come di consueto, si sono denotate in minuscolo le densità delle variabili estensive), con

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_A &\equiv \frac{\partial s}{\partial a} \quad \text{scalare,} \\ \mathcal{F}_B &\equiv \frac{\partial s}{\partial b} \quad \text{scalare,} \\ \mathbf{F}_V &\equiv \frac{\partial s}{\partial \mathbf{v}} \quad \text{vettore} \end{aligned}$$

Le affinità corrispondenti alle variabili A e B e \mathbf{V} sono rispettivamente

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_A &= \nabla \mathcal{F}_A \quad \text{vettore,} \\ \mathcal{A}_B &= \nabla \mathcal{F}_B \quad \text{vettore,} \\ \mathbb{A}_V &\equiv \nabla \mathbf{F}_V \quad \text{tensore di rango 2} \end{aligned}$$

Scriviamo adesso la relazione generale (3.50) per i flussi in forma matriciale (omettendo per brevità la tilde sui flussi)

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_A \\ \mathbf{J}_B \\ \mathbf{J}_V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbb{L}_{AA} & \mathbb{L}_{AB} & \mathbb{L}_{AV} \\ \mathbb{L}_{BA} & \mathbb{L}_{BB} & \mathbb{L}_{BV} \\ \mathbb{L}_{VA} & \mathbb{L}_{VB} & \mathbb{L}_{VV} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{A}_A \\ \mathcal{A}_B \\ \mathcal{A}_V \end{bmatrix} \quad (3.52)$$

3.6 Principio di Curie e relazioni di Onsager

§86 Principio di Curie Vogliamo adesso discutere i principi generali che limitano i possibili valori dei coefficienti cinetici. Un primo principio risale a Pierre Curie (1894), secondo cui *gli effetti, qui, i flussi, devono avere gli stessi elementi di simmetria delle loro cause, qui, le affinità*.³

Limitandoci a mezzi *isotropi* continui, cioè simmetrici per rotazioni spaziali arbitrarie e per inversione di parità spaziale, si possono elencare due conseguenze di questo principio:

- (i) *Nel trasporto di quantità scalari, per le quali i flussi e le affinità sono vettori, i tensori \mathbb{L}_{ik} sono proporzionali all'identità $\mathbb{1}$, cioè coinvolgono un singolo numero: $\mathbb{L}_{jk} = L_{jk}\mathbb{1}$.*
- (ii) *Flussi e affinità di differente carattere tensoriale non si accoppiano.*

Questo semplifica notevolmente la relazione tra flussi e affinità. In particolare, la relazione (3.74) diventa

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_A \\ \mathbf{J}_B \\ \mathbf{J}_V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{AA} & L_{AB} & 0 \\ L_{BA} & L_{BB} & 0 \\ 0 & 0 & \mathbb{L}_{VV} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathcal{A}_A \\ \mathcal{A}_B \\ \mathcal{A}_V \end{bmatrix} \quad (3.53)$$

Le quantità L_{AA} , L_{AB} , L_{BA} , L_{BB} sono scalari. Della struttura del tensore \mathbb{L}_{VV} ce ne occuperemo nel seguito quando studieremo il caso più importante di trasporto di una quantità vettoriale: il trasporto della quantità di moto in un fluido newtoniano.

§87 Teorema di Onsager Un altro principio di simmetria, che è stato verificato sperimentalmente in vari sistemi, e poi formalizzato nel 1931 da Lars Onsager come un teorema di meccanica statistica, riguarda i coefficienti incrociati L_{ik} con $i \neq k$. Questi coefficienti descrivono trasporto "indiretto", come ad esempio quando l'energia viene trasportata non solo a causa di un gradiente di temperatura, che corrisponde a un trasferimento per *conduzione*, ma anche a causa di un gradiente di densità di particelle, che è il trasferimento di energia per *convezione*.

³ A rigor di termini, questo principio vale quando si considerano tutti i possibili effetti di una certa causa, cioè quando si considerano tutte le realizzazioni di una qualche eventuale rottura di simmetria sono presi in considerazione (caso che però non si verifica qui).

Per formulare il teorema di Onsager è comodo introdurre una notazione che esibisce la dipendenza funzionale dei coefficienti cinetici da un (eventuale) campo magnetico esterno \mathbf{B}_e , sopprimendo la dipendenza dagli altri parametri intensivi \mathcal{F}_k ,

$$L_{jk} = L_{jk}(\mathbf{B}_e).$$

Il teorema di Onsager stabilisce che

$$L_{jk}(\mathbf{B}_e) = L_{kj}(-\mathbf{B}_e), \quad (3.54)$$

vale a dire, stabilisce una simmetria tra l'effetto lineare della j -esima affinità sul flusso k -esimo e l'effetto lineare della k -esima affinità sul flusso j -esimo quando questi effetti sono misurati in campi magnetici opposti. Con riferimento alla relazione (3.53), si ha dunque un'ulteriore semplificazione: $L_{AB} = L_{BA}$.

Il teorema si dimostra con i metodi della meccanica statistica (teoria delle fluttuazioni) ed è conseguenza dell'invarianza per inversione temporale delle leggi fisiche fondamentali.

3.7 Trasporto del calore e diffusione di particelle

§88 *Trasporto del calore in un isolante* Consideriamo ora alcune leggi fenomenologiche lineari di trasporto e la loro espressione in termini di relazioni tra flussi e affinità. Iniziamo con il fenomeni di trasporto del calore, che sarà studiato nel sistema di riferimento in quiete del sistema in esame, di modo che i flussi d'equilibrio J_j^{eq} si annullino.

In un solido di materiale isolante con un gradiente di temperatura, il calore viene trasportato attraverso le vibrazioni della struttura cristallina — la cui sottostante descrizione secondo la meccanica quantistica si basa sui fononi — piuttosto che attraverso il trasporto delle particelle.

Tradizionalmente, questo trasporto di energia è espresso nella forma di *legge di Fourier*

$$J_E = -\kappa \nabla T \quad (3.55)$$

con κ la conducibilità termica del materiale. Nel regime lineare, i trasporti di energia e di particelle obbediscono alle leggi (3.50). Per un mezzo isotropo, la relazione tra flussi e affinità può essere espressa in forma matriciale come caso particolare della (3.53),

$$\begin{bmatrix} \mathbf{J}_N \\ \mathbf{J}_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{NN} & L_{NE} \\ L_{EN} & L_{EE} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla \left(-\frac{\mu}{T} \right) \\ \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \end{bmatrix} \quad (3.56)$$

Per il teorema di Onsager vale la relazione di reciprocità $L_{NE} = L_{EN}$. Nel caso in cui non vi sia un gradiente di potenziale chimico, si ha

$$J_E = L_{EE} \bullet \nabla \left(\frac{1}{T} \right) = -\frac{1}{T^2} L_{EE} \bullet \nabla T, \quad (3.57)$$

Il confronto tra le eq. (3.55) e (3.57) dà quindi l'identificazione

$$\kappa = \frac{1}{T^2} L_{EE}. \quad (3.58)$$

Poiché $L_{EE} \geq 0$ anche κ è non negativo cosicché il flusso (3.55) trasporta energia dalle regioni di temperature più elevate a quelle con una temperatura più bassa.

Combinando legge di Fourier (3.55) con l'equazione di continuità applicata alla densità d'energia e , si ottiene

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -\nabla \bullet J_E = \nabla \bullet (\kappa \nabla T)$$

Ipotizzando che la conducibilità termica sia uniforme nel mezzo in esame, κ può essere portato fuori dalla divergenza, in modo che il lato destro dell'equazione diventa $\kappa \Delta T$, con Δ il laplaciano. La variazione dell'energia interna è pari alla capacità termica a volume costante moltiplicata per la variazione della temperatura. Se la capacità termica per unità di volume c_v è indipendente dalla temperatura, si ottiene l'equazione di evoluzione

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{c_v} \Delta T. \quad (3.59)$$

Questa è la forma generica di un'equazione di diffusione, con coefficiente di diffusione κ/c_v .

§89 *Produzione di entropia nel trasporto del calore* Calcoliamo dS/dt , dato dalla (3.34), integrando su tutto il volume. In questo caso $dS_{\text{ext}}/dt = 0$ e quindi

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_{\text{int}}}{dt} = \int_V \sigma_S d^3r$$

Dalla eq. (3.51) e (3.58) si ottiene

$$\sigma_S = L_{EE} \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 = \kappa T^2 \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2,$$

per cui

$$\frac{dS}{dt} = \int_V \kappa T^2 \left(\nabla \frac{1}{T} \right)^2 d^3r \geq 0$$

Quando $t \rightarrow \infty$, $T(t, \mathbf{r}) \rightarrow \bar{T}$ per tutti i punti $\mathbf{r} \in V$, con la temperatura \bar{T} determinata dalla conservazione dell'energia, e $S(t)$ si avvicina al suo valore massimo di equilibrio $S_{\text{eq.}} = Vs(\bar{e}, n)$

§90 Diffusione di particelle Consideriamo ora il caso di particelle immerse in un mezzo immobile, omogeneo e a temperatura costante, in cui possono muoversi (microscopicamente, mediante collisioni con i costituenti del mezzo) senza intaccare le caratteristiche del mezzo. Esempi sono il movimento di polvere nell'aria, di corpi di dimensioni lineari dell'ordine del micron (10^{-6} m) in liquidi, ma anche di impurità in un solido o di neutroni nel nucleo di un reattore nucleare.

Sia n la densità del numero di particelle. Il trasporto di particelle può essere descritto dalla legge di Fick (1855)

$$J_N = -D\nabla n \quad (3.60)$$

con J_N il flusso del numero di particelle e D il coefficiente di diffusione. In assenza di gradiente di temperatura e di moto collettivo del mezzo, la relazione generale (3.56) fornisce

$$J_N = L_{NN}\nabla\left(-\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{1}{T}L_{NN}\nabla\mu, \quad (3.61)$$

Collegando il differenziale di potenziale chimico a quello della densità del numero di particelle tramite

$$d\mu = \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T dn, \quad \text{ovvero} \quad \nabla\mu = \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T \nabla n \quad (3.62)$$

l'identificazione della legge di Fick (3.60) con la formula (3.61) fornisce

$$D = \frac{1}{T} \left.\frac{\partial\mu}{\partial n}\right|_T L_{NN}, \quad (3.63)$$

dove la derivata dipende dal sistema in esame.

Se il numero di particelle che diffondono è conservato, che, per esempio, *non* è il caso per neutroni in un reattore nucleare, l'equazione di continuità associata conduce alla equazione di diffusione

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n. \quad (3.64)$$

§91 Conducibilità elettrica Un altro esempio di trasporto di particelle è quello delle cariche in movimento in un conduttore elettrico in presenza di un campo elettrico $\mathbf{E} = -\nabla\phi$ con ϕ il potenziale elettrostatico, che si assume vari molto lentamente su scala microscopica, per non violare la condizione di equilibrio locale. Se q denota la carica elettrica dei portatori, allora la densità di flusso di carica elettrica, tradizionalmente indicato come densità di corrente, è semplicemente connesso alla densità di flusso delle cariche in movimento tramite

$$J_{\text{el.}} = qJ_N \quad (3.65)$$

La relazione tra campo elettrico e densità di corrente in un conduttore a temperatura costante è la *legge di Ohm*

$$J_{\text{el.}} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.66)$$

con σ la *conducibilità elettrica* (isoterma). Per mettere in relazione la conducibilità elettrica con i coefficienti cinetici, e più specificamente con J_N , essendo $J_{\text{el.}}$ proporzionale a J_N , occorre determinare la variabile intensiva coniugata al numero di particelle. Ora, l'entropia non cambia se il sistema ha un'energia potenziale, per cui se e_0 denota la densità di energia (interna) in assenza di potenziale elettrostatico, allora la densità di energia in presenza di ϕ diventa $e = e_0 + nq\phi$. L'entropia per unità di volume soddisfa quindi l'identità

$$s(e, n, \phi) = s(e - nq\phi, n, 0) = s_0(e - nq\phi, n)$$

che fornisce

$$\frac{\partial s}{\partial n} = \frac{\partial s_0}{\partial e_0} \frac{\partial e_0}{\partial n} + \frac{\partial s_0}{\partial n} = \frac{1}{T}(-q\phi) - \frac{\mu}{T} = \frac{\mu + q\phi}{T} \equiv -\frac{\mu_\phi}{T} \quad (3.67)$$

con μ il potenziale chimico a potenziale elettrico nullo. μ_ϕ è denominato *potenziale elettrochimico*.

La relazione lineare per il flusso del numero di particelle diventa

$$J_N = L_{NN} \nabla \left(-\frac{\mu + q\phi}{T} \right)$$

Se la temperatura è uniforme, questo dà

$$J_N = -D \nabla n + \frac{q}{T} L_{NN} \mathbf{E},$$

avendo tenuto conto delle eq. (3.62) e (3.63). Se la densità è uniforme, il primo termine si annulla, e l'identificazione con le eq. (3.65) e (3.66) fornisce la conducibilità elettrica

$$\sigma = \frac{q^2}{T} L_{NN} \quad (3.68)$$

3.8 Relazione di Einstein

§92 Le equazioni (3.63) e (3.68) mostrano che il coefficiente di diffusione D e la conducibilità elettrica σ sono entrambi collegate allo stesso coefficiente cinetico L_{NN} , e forniscono

$$D = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T L_{NN} = \frac{\sigma}{q^2} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T \quad (3.69)$$

Sia $v_{\text{el.}}$ la *mobilità elettrica* dei portatori di carica, che è il rapporto tra la velocità media \mathbf{v} acquistata in un campo elettrico \mathbf{E} e questo campo,

$$\mathbf{v} = v_{\text{el.}} \mathbf{E} \quad (3.70)$$

Chiaramente, la determinazione di $v_{el.}$ necessita di un modello microscopico per il moto delle cariche.

A livello macroscopico, la densità di corrente elettrica è semplicemente il prodotto della velocità media delle cariche per la densità di carica, vale a dire

$$J_{el.} = nq\mathbf{v} = nqv_{el.}\mathbf{E}$$

che dopo l'identificazione con la legge di Ohm (3.66) dà

$$\sigma = nqv_{el.}$$

Insieme con l'equazione (3.69) fornisce

$$D = \frac{v_{el.}n}{q} \left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T. \quad (3.71)$$

Per un gas classico ideale, si ha

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_T = \frac{k_B T}{n},$$

da cui

$$D = \frac{v_{el.}}{q} k_B T. \quad (3.72)$$

che è un caso particolare di una relazione generale derivata da A. Einstein nel suo lavoro del 1905 sul moto browniano.

3.9 Effetti termoelettrici

§93 Passiamo ora a un esempio di sistemi in cui diverse quantità possono essere trasportate nello stesso momento. Consideriamo il caso di conduttori elettrici isotropi, in cui sia il calore sia le particelle, corrispondenti alle cariche mobili, possono essere trasferiti contemporaneamente da una regione ad un'altra.

Per semplicità, consideriamo un unico tipo di particelle mobili, con carica elettrica q . Le cariche sono in grado di muoversi collettivamente, con una conseguente densità di corrente elettrica $J_{el.} = qJ_N$. Sul sistema agisce un potenziale elettrostatico ϕ lentamente variabile nello spazio, che si traduce, come si è visto sopra, nella sostituzione del potenziale chimico μ con il potenziale elettrochimico μ_ϕ . Allora la (3.56) diventa

$$\begin{bmatrix} J_N \\ J_E \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{NN} & L_{NE} \\ L_{EN} & L_{EE} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \nabla \left(-\frac{\mu_\phi}{T} \right) \\ \nabla \left(\frac{1}{T} \right) \end{bmatrix} \quad (3.73)$$

Per il teorema di Onsager vale la relazione di reciprocità $L_{NE} = L_{EN}$.

Invece di J_E , è abitudine usare il flusso del calore

$$J_Q = TJ_S = J_E - \mu J_N \quad (3.43)$$

Come già sottolineato, dalla (3.45) segue che le affinità coniugate a J_Q e J_N sono rispettivamente $\nabla(1/T)$ e $-(1/T)\nabla\mu$. Si avrà dunque

$$\begin{bmatrix} J_N \\ J_Q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -(1/T)\nabla\mu_\phi \\ \nabla\left(\frac{1}{T}\right) \end{bmatrix} \quad (3.74)$$

Di nuovo, si ha la relazione di reciprocità $L_{12} = L_{21}$. I nuovi coefficienti sono collegati ai vecchi dalle relazioni

$$\begin{aligned} L_{11} &= L_{NN} \\ L_{12} &= L_{NE} - \mu_\phi L_{NN} \\ L_{22} &= L_{EE} - 2\mu_\phi L_{NE} + \mu_\phi^2 L_{NN} \end{aligned} \quad (3.75)$$

§94 *Trasporto del calore in un conduttore* Per valutare la conducibilità termica in un conduttore consideriamo il flusso di calore in assenza di trasporto di cariche, cioè a circuito aperto, in modo tale che $J_{el.} = qJ_N = 0$. In questo caso allora si ha

$$J_N = 0 = -L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu_\phi + L_{12}\nabla\frac{1}{T},$$

da cui,

$$\nabla\mu_\phi = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}\nabla T \quad (3.76)$$

e il flusso di calore diventa

$$J_Q = -\frac{1}{T^2} \left[\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}} \right] \nabla T \quad (3.77)$$

Dal momento che $L_{11} = L_{NN} \geq 0$ e $L_{11}L_{22} - L_{12}^2 = L_{NN}L_{EE} - L_{NE}^2$, il loro rapporto è un numero non negativo. Ora, quando il flusso di particelle si annulla, $J_Q = J_E$, quindi il confronto dell'eq. (3.77) con la legge di Fourier (3.55) consente di interpretare questo rapporto come conducibilità termica κ , che con l'aiuto delle relazioni (3.75) può essere riscritta come

$$\kappa = -\frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{T^2L_{11}} = \frac{L_{NN}L_{EE} - L_{NE}^2}{T^2L_{NN}} \quad (3.78)$$

Tale risultato differisce dall'espressione (3.58) della conducibilità termica in un isolante, un fatto non inaspettato in quanto, nel caso di un conduttore elettrico, sia i fononi sia le cariche mobili contribuiscono al trasporto del calore.

§95 *Effetto Seebeck* Continuiamo con il caso sopra esaminato di un circuito aperto, $J_{el.} = qJ_N = 0$. In tale circuito, un gradiente di temperatura induce un gradiente del potenziale elettrochimico, come

mostrato dall'eq. (3.76). Ciò costituisce l'effetto Seebeck (1821). Il rapporto è tradizionalmente scritto nella forma

$$\frac{1}{q}\nabla\mu_\phi = -\alpha_S\nabla T \quad (3.79)$$

che definisce il coefficiente Seebeck α del conduttore. Poiché la densità del numero di cariche in movimento si assume sia uniforme, $\nabla\mu_\phi = q\nabla\phi = -q\mathbf{E}$, di modo che l'eq. (3.79) può essere riformulato come

$$\mathbf{E} = \alpha_S\nabla T \quad (3.80)$$

dove \mathbf{E} è il campo elettrico.

Confrontando le equazioni (3.79) e (3.76), si ottiene

$$\alpha_S = \frac{L_{12}}{qTL_{11}}. \quad (3.81)$$

L'effetto Seebeck è un caso di trasporto indiretto, in quanto la sua entità misurata dal coefficiente α_S è proporzionale al coefficiente fuori diagonale L_{12} .

Un altro effetto in cui si ha un trasporto indiretto è l'effetto Peltier, che consiste nel fatto che in un conduttore a temperatura uniforme, una densità di corrente elettrica è accompagnata da un flusso di calore.

3.10 Equazioni di bilancio in fluidi semplici

§96 Conservazione della massa La massa totale si conserva e quindi non ha alcun termine di sorgente. Pertanto, per un sistema mono-componente con densità di massa locale $\rho = \rho(t, \mathbf{r})$ e velocità locale $\mathbf{v} = \mathbf{v}(t, \mathbf{r})$, si ha l'eq di continuità

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \bullet \rho\mathbf{v} = 0. \quad (3.82)$$

Il flusso di massa è quindi

$$J_M = \rho\mathbf{v}.$$

Qui stiamo usando la formulazione euleriana dove il sistema di riferimento in quiete è quello del "laboratorio". La derivata *lagrangiana* (o convettiva, sostanziale, ecc.), definita come

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \bullet \nabla \quad (3.83)$$

fornisce il tasso di variazione nel sistema di riferimento del centro di massa di un elemento del fluido. Un esempio di questo è un fluido

incomprimibile, per cui nel corso del tempo non varia la densità del fluido e quindi si ha $d\rho/dt = 0$, cioè

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho = 0,$$

che, combinata con l'eq. di continuità (3.82), porta all'usuale vincolo di incomprimibilità

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0. \quad (3.84)$$

Usando questa notazione, si ottiene l'utile relazione seguente per una generica quantità G

$$\rho \frac{dg_m}{dt} = \frac{\partial(\rho g_m)}{\partial t} + \nabla \cdot (g_m \rho \mathbf{v}), \quad (3.85)$$

dove abbiamo usato l'eq. di continuità (3.82). Possiamo quindi scrivere l'equazione di bilancio (3.33) di G (omettendo per brevità il pedice m) come

$$\rho \frac{dg}{dt} = \frac{\partial(\rho g)}{\partial t} + \nabla \cdot (g \rho \mathbf{v}) = -\nabla \cdot (J_G - \rho g \mathbf{v}) + \sigma_G \quad (3.86)$$

Così per un osservatore nel centro di massa dell'elemento di fluido in movimento, la corrente vista è ridotta di quantità $\rho g \mathbf{v}$.

§97 *Equazione di bilancio per la quantità di moto* La quantità di moto è localmente conservata (in assenza di forze esterne), quindi vale l'equazione di continuità per la sua densità $\mathbf{p} = \rho \mathbf{v}$

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbb{J}_P = 0, \quad (3.87)$$

dove \mathbb{J}_P è un tensore di rango 2: si ha, infatti, conservazione locale di ciascuna componente della quantità di moto,

$$\frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \sum_{k=1}^3 \frac{\partial [\mathbb{J}_P]_{ik}}{\partial x_k} = 0, \quad (3.88)$$

Per comprendere il significato fisico del tensore \mathbb{J}_P , riscriviamo l'equazione precedente usando l'eq. (3.86)

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot (\mathbb{J}_P - \rho \mathbf{v} \mathbf{v}), \quad (3.89)$$

dove $\mathbf{v} \mathbf{v}$ è la forma diadica con componenti $[\mathbf{v} \mathbf{v}]_{ik} = v_i v_k$. Riconosciamo nella (3.89) la seconda legge di Newton scritta in forma locale. Dunque $\mathbb{J}_P - \rho \mathbf{v} \mathbf{v} = \mathbb{P}$, con \mathbb{P} che rappresenta il *tensore di pressione*, che è pari al *tensore degli sforzi* cambiato di segno, e che risulta dalle interazioni a corte raggio tra le particelle del sistema.⁴ Dunque,

$$\mathbb{J}_P = \mathbb{P} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \quad (3.90)$$

⁴ Se sul sistema agisce una forza esterna $\mathbf{F} = \mathbf{F}(r)$, l'equazione di Newton diventa

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbb{P} + \rho \mathbf{F},$$

e l'equazione di bilancio per la quantità di moto è

$$\frac{\partial \rho \mathbf{v}}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbb{P} + \rho \mathbf{v} \mathbf{v}) + \rho \mathbf{F}.$$

Il termine di sorgente a secondo membro è dovuta alle forze esterne e a eventuali interazioni a lungo raggio.

Usando la conservazione del momento angolare si può dimostrare che \mathbb{P} è un tensore simmetrico.

Riassumendo, riscriviamo la (3.89) in una forma utile che utilizzeremo nel seguito

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \bullet \nabla \mathbf{v} \right] = -\nabla \bullet \mathbb{P}, \quad (3.91)$$

§98 *Equazione di bilancio per l'energia* Per calcolare l'equazione di bilancio si parte con l'energia cinetica

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) &= \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) + \frac{1}{2} v^2 \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &= \rho \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) - \frac{1}{2} v^2 \nabla \bullet (\rho \mathbf{v}) \\ &= \rho \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} v^2 \right) - \frac{1}{2} \nabla \bullet (\rho \mathbf{v} v^2) \\ &= \rho \mathbf{v} \bullet \frac{d\mathbf{v}}{dt} - \frac{1}{2} \nabla \bullet (\rho \mathbf{v} v^2) \\ &= -\mathbf{v} \bullet (\nabla \bullet \mathbb{P}) - \frac{1}{2} \nabla \bullet (\rho \mathbf{v} v^2) \end{aligned}$$

Se riorganizziamo questo nella forma usuale di una equazione di bilancio, si ottiene l'espressione seguente⁵

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho v^2 \right) + \nabla \bullet \left[\frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} + \mathbb{P} \bullet \mathbf{v} \right] = \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v}, \quad (3.92)$$

dove $\nabla \mathbf{v}$ è il tensore di rango 2 con componenti $[\nabla \mathbf{v}]_{ik} = \partial v_k / \partial x_i$ e “:” denota la contrazione completa dei due tensori di rango 2,

$$\mathbb{A} : \mathbb{B} \equiv \sum_{ik} [\mathbb{A}]_{ik} [\mathbb{B}]_{ki} \quad (3.93)$$

Il flusso di energia cinetica

$$J_{E.C.} = \frac{1}{2} \rho v^2 \mathbf{v} + \mathbb{P} \bullet \mathbf{v}$$

contiene due termini: il primo è un termine convettivo e il secondo è un termine di conduzione. Il termine si sorgente a destra della (3.92), $\sigma_{E.C.} = \mathbb{P} : \nabla \mathbf{v}$ rappresenta la potenza di compressione. Poiché compare questo termine di sorgente, l'energia cinetica non è conservata.

Se si tiene conto anche dell'energia interna locale u e considera la densità di energia totale

$$\rho e = \frac{1}{2} \rho v^2 + \rho u \quad (3.94)$$

e il flusso totale di energia

$$J_E = \rho e \mathbf{v} + \mathbb{P} \bullet \mathbf{v} + J_Q, \quad (3.95)$$

⁵ Se si tiene conto delle forze esterne, a secondo membro si ha un termine addizionale $\rho \mathbf{v} \bullet \mathbb{F}$ che rappresenta il lavoro svolto dalle forze esterne.

dove J_Q è il bf flusso del calore, si perviene alla legge locale di conservazione

$$\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \nabla \cdot J_E = 0. \quad (3.96)$$

È importante osservare che, da un punto di vista macroscopico, le ultime tre equazioni forniscono le *definizioni di energia interna e flusso di calore*.

3.11 Equazioni di Navier-Stokes per fluidi newtoniani

§99 Per il principio di Curie, i flussi di impulso e ed energia non si accoppiano essendo quantità di natura tensoriale differente e possono quindi essere analizzati indipendentemente. Si può quindi esprimere la relazione tra flussi e affinità secondo la teoria generale di Onsager, la quale presenta però qualche sottigliezza. Preferiamo qui seguire un approccio più semplice basato direttamente sulle equazioni fenomenologiche o *relazioni costitutive* e rimandiamo il lettore al libro di De Groot e Mazur citato all'inizio del capitolo per una trattazione completa secondo la teoria di Onsager.

Per il flusso di calore, la situazione è chiara: basta usare la legge di Fourier

$$J_Q = -\kappa \nabla T. \quad (3.97)$$

Per quel che riguarda il flusso della quantità di moto $J_P = \mathbb{P} + \rho \mathbf{v}$, la situazione è più delicata. In primo luogo occorre osservare che il tensore \mathbb{P} oltre a dipendere dall'affinità, legata al gradiente di velocità, contiene un termine d'equilibrio indipendente dall'affinità.

Come osservato in una nota sopra, in presenza di forze esterne si ha

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = -\nabla \cdot \mathbb{P} + \rho \mathbf{F},$$

per cui, in condizioni di equilibrio,

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = 0,$$

si ha

$$-\nabla \cdot \mathbb{P}^{\text{eq}} + \rho \mathbf{F} = 0.$$

Se confrontiamo questa equazione con l'equazione fondamentale dell'*equilibrio idrostatico*

$$-\nabla P + \rho \mathbf{F} = 0,$$

do ve P è l'usuale pressione (scalare), vediamo che \mathbb{P}^{eq} è un tensore di rango 2 proporzionale all'identità $\mathbb{1}$ e la costante di proporzionalità è proprio la pressione P . Dunque,

$$\mathbb{P}^{\text{eq}} = P \mathbb{1}.$$

Si ha quindi la decomposizione

$$\mathbb{P} = \mathbb{P}^{\text{eq}} + \tilde{\mathbb{P}}, \quad (3.98)$$

dove solo $\tilde{\mathbb{P}}$ dipende dalle affinità, cioè i gradienti di velocità. Il tensore $\tilde{\mathbb{P}}$ è detto *tensore degli sforzi*.

§100 *Decomposizione canonica di un tensore di rango 2* Per analizzare la struttura del tensore degli sforzi, sono utili alcuni richiami sulla decomposizione di un tensore di rango 2 rispetto alle sue proprietà per rotazioni dello spazio fisico.

Sotto l'effetto di una rotazione R dello spazio fisico (euclideo) tri-dimensionale (rispetto ad un'origine O arbitrariamente scelta), un tensore \mathbb{T} di rango 2 (rappresentato da una matrice) si trasforma come $\mathbb{T}' = R\mathbb{T}R^{-1}$. Il prodotto righe per colonne in generale mescola tutti gli elementi nel senso che l'elemento $[\mathbb{T}']_{ij}$ della matrice trasformata in generale dipenderà da tutti gli elementi della matrice \mathbb{T} .

Tuttavia, si possono raggruppare gli elementi di A in modo tale che la rotazione mescola solo gli elementi che stanno dentro ciascun gruppetto senza far passare da un gruppetto all'altro. Più precisamente, si può decomporre una matrice nella somma della sua parte simmetrica e di quella antisimmetrica

$$[\mathbb{T}]_{ij} = \frac{1}{2}([\mathbb{T}]_{ij} + [\mathbb{T}]_{ji}) + \frac{1}{2}([\mathbb{T}]_{ij} - [\mathbb{T}]_{ji}) \equiv [\mathbb{T}^S]_{ij} + [\mathbb{T}^A]_{ij}$$

e la rotazione agisce in maniera indipendente sulle due parti, trasformando \mathbb{T}^S in una matrice che è ancora simmetrica e \mathbb{T}^A in una che è ancora antisimmetrica, come si può facilmente verificare. La parte simmetrica, poi, ammette l'ulteriore decomposizione seguente:

$$\mathbb{T}^S = \frac{1}{3}(\text{Tr } \mathbb{T}^S) \mathbb{1} + \left[\mathbb{T}^S - \frac{1}{3}(\text{Tr } \mathbb{T}^S) \mathbb{1} \right] \equiv \frac{1}{3}(\text{Tr } \mathbb{T}^S) \mathbb{1} + \overset{\circ}{\mathbb{T}}^S.$$

Il primo termine è uno scalare che moltiplica l'identità, ed è quindi invariante per rotazioni. Il secondo termine è a traccia nulla ed essendo la traccia invariante per trasformazione di similitudine, e quindi per rotazioni, è trasformato da una rotazione in una matrice simmetrica che è ancora a traccia nulla. Risulta così dimostrato che la decomposizione di un tensore di rango 2

$$\mathbb{T} = \frac{1}{3}(\text{Tr } \mathbb{T}) \mathbb{1} + \mathbb{T}^A + \overset{\circ}{\mathbb{T}}^S \quad (3.99)$$

è preservata da una rotazione, nel senso che una rotazione agisce in modo indipendente su ciascun addendo della somma. Simbolicamente, riscriviamo la (3.99) $\mathbf{3} \times \mathbf{3} = \mathbf{1} + \mathbf{3} + \mathbf{5}$, intendendo con

questo che i 9 gradi di libertà indipendenti del tensore, quando sono organizzati come nella (3.99), formano tre gruppetti su cui le rotazioni agiscono in modo indipendente: il primo è un singoletto, che è lasciato invariato dalle rotazioni, il **3** è la parte antisimmetrica della matrice, che può essere messa in corrispondenza con un vettore, il **5** è una matrice simmetrica a traccia nulla. Nel linguaggio della teoria dei gruppi, si tratta della decomposizione di una rappresentazione *riducibile* (cioè, $\mathbf{3} \times \mathbf{3}$) del gruppo delle rotazioni nelle sue componenti *irriducibili* (cioè, **1**, **3** e **5**).

§101 *Equazioni costitutive* Il tensore degli sforzi può quindi essere decomposto secondo la (3.99):

$$\tilde{\mathbb{P}} = \frac{1}{3} (\text{Tr } \tilde{\mathbb{P}}) \mathbb{1} + \tilde{\mathbb{P}}^S \quad (3.100)$$

(essendo simmetrico non c'è parte antisimmetrica). Le equazioni costitutive stabiliscono una relazione tra il tensore di viscosità e il gradiente di velocità, cioè il tensore $\nabla \mathbf{v}$. Per rispettare l'invarianza per rotazioni, si avranno relazioni separate tra il termine proporzionale all'identità e la parte simmetrica a traccia nulla di $\nabla \mathbf{v}$.

La traccia di $\nabla \mathbf{v}$ è $\nabla \bullet v$ e la parte simmetrica a traccia nulla di $\nabla \mathbf{v}$ in componenti è

$$[(\nabla \mathbf{v})^S]_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{1}{3} (\nabla \bullet v) \delta_{ij} \quad (3.101)$$

La relazione costitutiva fondamentale di un fluido newtoniano in *approssimazione lineare* è

$$[\tilde{\mathbb{P}}]_{ij} = -\zeta (\nabla \bullet v) \delta_{ij} - 2\eta [(\nabla \mathbf{v})^S]_{ij} \quad (3.102)$$

dove i coefficiente numerici η e ζ sono detti rispettivamente *viscosità di taglio* e *viscosità di volume*. Dunque, tenuto conto del termine di equilibrio, il tensore di pressione è

$$[\mathbb{P}]_{ij} = P \delta_{ij} - \zeta (\nabla \bullet v) \delta_{ij} - 2\eta [(\nabla \mathbf{v})^S]_{ij} \quad (3.103)$$

Inseriamo questo tensore nell'eq. (3.91),

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \bullet \nabla \mathbf{v} \right] = -\nabla \bullet \mathbb{P}.$$

Osservando che

$$\nabla \bullet \mathbb{P} = \nabla P - \zeta \nabla (\nabla \bullet v) - \eta \left[\Delta \mathbf{v} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \bullet v) \right],$$

si arriva così alle famose *equazioni di Navier-Stokes*

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \bullet \nabla \mathbf{v} \right] = -\nabla P + \zeta \nabla (\nabla \bullet v) + \eta \left[\Delta \mathbf{v} + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \bullet v) \right], \quad (3.104)$$

che, per un fluido incomprimibile, cioè tale per cui vale la (3.84), diventano

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \bullet \nabla \mathbf{v} \right] = -\nabla P + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (3.105)$$

Si lascia come esercizio determinare la legge completa di bilancio dell'energia per un fluido newtoniano (si consulti il libro di De Groot e Mazur citato all'inizio del capitolo).

APPENDICE

3.A La derivata funzionale

§102 Un funzionale è l'analogo infinito dimensionale di una funzione su \mathbb{R}^n che ad ogni vettore $u = (u_1, \dots, u_n) \in \mathbb{R}^n$ associa il numero (reale o complesso) $F[u]$. Più precisamente, un funzionale F su uno spazio \mathcal{B} di funzioni "buone" $u = u(x)$ su $\Omega \subseteq \mathbb{R}^d$ (con appropriate condizioni al bordo $\partial\Omega$) è una funzione che associa ad ogni $u \in \mathcal{B}$ un numero (reale o complesso) $F[u]$. La derivata funzionale (o derivato variazionale) misura il cambiamento del funzionale in seguito al cambiamento della funzione da cui dipende.

Nel caso finito dimensionale, per ogni $\epsilon > 0$ e incremento h , la derivata F'_u è il funzionale lineare dell'incremento h definito dall'equazione

$$F[u + \epsilon h] = F[u] + \epsilon F'_u(h) + \text{ordini superiori in } \epsilon,$$

per cui

$$F'_u(h) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[u + \epsilon h] - F[u]}{\epsilon} = \left[\frac{d}{d\epsilon} F[u + \epsilon h] \right]_{\epsilon=0}. \quad (3.106)$$

Inoltre, per la linearità, $F'_u(h)$ può essere espresso come prodotto scalare:

$$F'_u(h) = \langle F'_u, h \rangle = \sum_k F'_{uk} h_k, \quad (3.107)$$

dove F'_{uk} e h_k sono le componenti dei vettori F'_u e h rispetto alla base naturale $e_1 = (1, 0, \dots, 0) \dots, e_n = (0, \dots, 0, 1)$ di \mathbb{R}^n . Si dimostra facilmente che le componenti F'_{uk} sono le derivate parziali di F nel punto u :

$$F'_{uk} = \left. \frac{\partial F}{\partial x_k} \right|_{x=u} = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[u + \epsilon e_k] - F[u]}{\epsilon}, \quad (3.108)$$

sono cioè le componenti del gradiente di F .

Il caso infinito-dimensionale è trattato in maniera completamente analoga: si mantiene la definizione (3.106) di derivata, dove adesso u e h sono funzioni: $u = u(x)$ e $h = h(x)$. Si mantiene inoltre la prima uguaglianza di (3.107), mentre la seconda è sostituita dal prodotto scalare L^2 :

$$F'_u(h) = \langle F'_u, h \rangle = \int F'_u(x) h(x) dx \quad (3.109)$$

Vale a dire, la somma nell'ultimo membro della (3.106) è sostituita da un integrale e la derivata parziale è adesso sostituita dalla funzione $F'_u = F'_u(x)$ che è usualmente chiamata *derivata funzionale*. Questa funzione è denotata $\frac{\delta F}{\delta u}$ o, se si vuole mettere in evidenza la dipendenza

dall'argomento, con $\frac{\delta F}{\delta u(x)}$. Con questa notazione, la (3.109) si riscrive come

$$F'_u(h) = \int \frac{\delta F}{\delta u(x)} h(x) dx, \quad (3.110)$$

Dunque, in analogia al caso finito-dimensionale, sarebbe appropriato chiamare la funzione $\frac{\delta F}{\delta u}$ il gradiente di F .

Per il caso finito-dimensionale, nella letteratura fisica si preferisce assorbire ϵ in h , porre $\delta u \equiv \epsilon h$, $\epsilon F'_u(h) \equiv \delta F$ e pensare il differenziale

$$\delta F = \sum_k \frac{\partial F}{\partial x_k} \delta x_k$$

come la *variazione prima* della funzione, cioè la variazione della funzione al primo ordine nella variazione $\delta x = (\delta x_1, \dots, \delta x_d)$ dei suoi argomenti. Analogamente, nel caso infinito-dimensionale

$$\delta F = \int \frac{\delta F}{\delta u(x)} \delta u(x) dx, \quad (3.111)$$

è la variazione prima del funzionale F , cioè la variazione del funzionale al primo ordine nella variazione $\delta u(x)$ del suo argomento.

N.B. La definizione di derivata funzionale può essere resa matematicamente più rigorosa, definendo lo spazio delle funzioni più attentamente. Per esempio, quando lo spazio di funzioni è uno spazio di Banach, la derivata funzionale diventa nota come la *derivata di Fréchet*, mentre si utilizza la *derivata di Gâteaux* su generici spazi localmente convessi. Si noti che gli spazi con prodotto scalare L^2 , se completi, sono spazi di Hilbert e dunque casi particolari di spazi di Banach. Il trattamento più rigoroso permette di generalizzare molti teoremi del calcolo differenziale e di analisi a corrispondenti teoremi di analisi funzionale, oltre a vari nuovi teoremi.

§103 Proprietà della derivata funzionale Come la derivata di una funzione, la derivata funzionale soddisfa le seguenti proprietà, dove $F[u]$ e $G[u]$ sono funzionali.

Linearità:

$$\frac{\delta(\alpha F + \beta G)}{\delta u(x)} = \alpha \frac{\delta F}{\delta u(x)} + \beta \frac{\delta G}{\delta u(x)}, \quad \alpha \text{ e } \beta \text{ costanti}$$

Regola del prodotto:

$$\frac{\delta(FG)}{\delta u(x)} = \frac{\delta F}{\delta u(x)} G + F \frac{\delta G}{\delta u(x)}$$

Regola della derivata composta. Se f è una funzione differenziabile

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[f(u)]}{\delta u(x)} &= \frac{\delta F[f(u)]}{\delta f(u(x))} \frac{df(u(x))}{du(x)} \\ \frac{\delta f(F[u])}{\delta u(x)} &= \frac{df(F[u])}{dF[u]} \frac{\delta F[u]}{\delta u(x)} \end{aligned}$$

§104 *Regola di calcolo della derivata funzionale* Segue immediatamente alla definizione (3.106) combinata con la (3.110):

$$\int \frac{\delta F}{\delta u(x)} h(x) dx = \left[\frac{d}{d\epsilon} F[u + \epsilon h] \right]_{\epsilon=0} \quad (3.112)$$

Inoltre, la (3.112) fornisce immediatamente la regola di calcolo formale

$$\frac{\delta F}{\delta u(x)} = \left[\frac{d}{d\epsilon} F[u + \epsilon \delta_x] \right]_{\epsilon=0}, \quad (3.113)$$

dove δ_x è la delta di Dirac centrata in x . Applicando la formula precedente al funzionale $F[u] = u(y)$, per y fissato, ed essendo per questo funzionale $F[u + \epsilon \delta_x] = (u + \epsilon \delta_x)(y) = u(y) + \epsilon \delta(x - y)$, si ottiene

$$\frac{\delta u(y)}{\delta u(x)} = \delta(x - y). \quad (3.114)$$

Questa relazione, congiuntamente alla regola della derivata della funzione composta, permette molto spesso un calcolo veloce della derivata funzionale.

§105 *Esempio 1 (equazioni di Eulero-Lagrange)* Calcoliamo la derivata funzionale di funzionali del tipo

$$F[u] = \int f(x, u(x), \nabla u(x)) dx. \quad (3.115)$$

Applichiamo la regola (3.112). Allora per variazioni $h = h(x)$ che si annullano al bordo di integrazione

$$\begin{aligned} \int \frac{\delta F}{\delta u(x)} h(x) dx &= \left[\frac{d}{d\epsilon} \int f(x, u + \epsilon h, \nabla u + \epsilon \nabla h) dx \right]_{\epsilon=0} \\ &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial u} h + \frac{\partial f}{\partial \nabla u} \cdot \nabla h \right) dx \\ &= \int \left[\frac{\partial f}{\partial u} h + \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla u} h \right) - \left(\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u} \right) h \right] dx \\ &= \int \left[\frac{\partial f}{\partial u} h - \left(\nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u} \right) h \right] dx \\ &= \int \left(\frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u} \right) h(x) dx. \end{aligned}$$

Poiché h è una funzione arbitraria, si arriva al risultato

$$\frac{\delta F}{\delta u} = \frac{\partial f}{\partial u} - \nabla \cdot \frac{\partial f}{\partial \nabla u} \quad (3.116)$$

La condizione di annullamento di questa derivata porta alle usuali equazioni di Eulero-Lagrange per $u = u(x)$.

L'equazione (3.116) per la derivata funzionale può essere generalizzata al caso che comprende derivate di ordine superiore.

§106 Esempio 2 (esponenziale) Sia

$$F[u] = e^{\int u(x)g(x)dx}$$

e calcoliamone la derivata funzionale usando la regola (3.113):

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[u]}{\delta u(y)} &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{F[u + \epsilon \delta_x] - F[u]}{\epsilon} \\ &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{\int (u(x) + \epsilon \delta(x-y))g(x)dx} - e^{\int u(x)g(x)dx}}{\epsilon} \\ &= e^{\int u(x)g(x)dx} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{\epsilon \int \delta(x-y)g(x)dx} - 1}{\epsilon} \\ &= e^{\int u(x)g(x)dx} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{e^{\epsilon g(y)} - 1}{\epsilon} \\ &= e^{\int u(x)g(x)dx} g(y). \end{aligned}$$

Così,

$$\frac{\delta F[u]}{\delta u(y)} = F[u]g(y).$$

Osserviamo infine che questo risultato segue immediatamente dalla regola della funzione composta e dalla (3.114):

$$\begin{aligned} \frac{\delta F[u]}{\delta u(y)} &= e^{\int u(x)g(x)dx} \frac{\delta}{\delta u(y)} \left[\int u(x)g(x)dx \right] \\ &= e^{\int u(x)g(x)dx} \left[\int \delta(x-y)g(x)dx \right] \\ &= F[u]g(y) \end{aligned}$$

4

Dinamica microscopica

Indice

| | | | |
|-----|---|----|--|
| 4.1 | <i>Sistemi dinamici</i> | 67 | |
| 4.2 | <i>Misura invariante e sistemi dinamici astratti</i> | 70 | |
| 4.3 | <i>Sistemi dinamici a tempo discreto</i> | 72 | |
| 4.4 | <i>Teorema di Liouville</i> | 74 | |
| 4.5 | <i>Sistemi hamiltoniani e teorema di Liouville</i> | 76 | |
| 4.6 | <i>Formulazione Hamiltoniana di sistemi di particelle</i> | 78 | |
| 4.7 | <i>Il teorema di ricorrenza di Poincaré</i> | 81 | |
| 4.8 | <i>Il teorema ergodico di Birkhoff</i> | 82 | |
| 4.9 | <i>Particelle identiche in meccanica classica</i> | 83 | |

In questo capitolo richiamiamo alcune nozioni di meccanica hamiltoniana e di teoria dei sistemi dinamici.

4.1 Sistemi dinamici

§107 L'apparato matematico moderno per studiare le leggi della meccanica si basa sulla nozione di sistema dinamico. Un *sistema dinamico differenziabile* è un sistema i cui stati possibili sono rappresentati dai punti $x = (x_1, \dots, x_n)$ (in coordinate locali) di una varietà differenziabile n -dimensionale Γ e l'evoluzione temporale di uno di questi stati

$$X = (X_1, \dots, X_n) = X(t) = (X_1(t), \dots, X_n(t))$$

è governata dal sistema di equazioni differenziali del prim'ordine

$$\frac{dX}{dt} = v(X), \quad (4.1)$$

per un dato campo di velocità

$$v : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}^n, \quad v(x) = (v_1(x), \dots, v_n(x)).$$

Il riferimento classico è il libro di V. Arnold, *Metodi matematici della meccanica classica*, Editori Riuniti Univ. Press (2010, ultima edizione).

Lo spazio degli stati M è detto lo *spazio delle fasi* del sistema. Per semplicità, si può assumere che $\Gamma = \mathbb{R}^n$.

§108 La condizione che $v(x)$ non dipenda dal tempo non è restrittiva: se dipendesse dal tempo basterebbe aggiungere la variabile $x_{n+1} = t$ e passare al sistema in \mathbb{R}^{n+1} con equazione aggiuntiva $\dot{x}_{n+1} = 1$. Quindi qualunque equazione differenziale di ordine m o qualunque sistema di equazioni differenziali può essere trasformato in un sistema dinamico con spazio delle fasi contenuto in \mathbb{R}^n per n opportuno; per esempio, un'equazione del secondo ordine in t con termini dipendenti da t può essere trasformata in un sistema dinamico con spazio delle fasi contenuto in \mathbb{R}^3 .

§109 Se il campo v è abbastanza regolare la soluzione di (4.1), per una data condizione iniziale X_0 al tempo $t = 0$ è esprimibile mediante una famiglia ad un parametro di funzioni $\phi_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$, detta *flusso*, che trasforma lo stato iniziale X_0 nello stato X_t al tempo t , vale a dire,

$$X_t = \phi_t(X_0). \quad (4.2)$$

La relazione tra campo di velocità e flusso è

$$\frac{\partial \phi_t(x)}{\partial t} = v(x)$$

e ha l'importante proprietà di composizione

$$\phi_{t+s} = \phi_t \circ \phi_s \quad (4.3)$$

che corrisponde al fatto che $X_{t+s} = \phi_s(\phi_t(X_0))$.

Il vantaggio di trasformare un'equazione differenziale o un sistema di equazioni differenziali nella forma di un sistema dinamico (4.1) sta nel poter utilizzare metodi geometrici e il linguaggio idrodinamico per analizzare il sistema. Le soluzioni di (4.1) possono infatti essere interpretate come le linee di flusso delle particelle di un fluido nello spazio delle fasi: al variare di t , la soluzione $\phi(X_0, t)$ descrive come evolve nel corso del tempo la traiettoria di una particella del fluido che inizialmente, al tempo $t = 0$, si trovava nel punto X_0 . Le linee di flusso non si intersecano e in ogni punto il campo di velocità è tangente ad esse. Perciò, la semplice rappresentazione grafica del campo di velocità fornisce già un'informazione utile sulle soluzioni del sistema. Tale rappresentazione grafica è detta *ritratto di fase*.

La figura 4.1 fornisce un "ritratto di fase" del pendolo semplice (in un'unità di misura opportuna)

$$\begin{aligned} \dot{x} &= y \\ \dot{y} &= -\sin x \end{aligned}$$

ESEMPIO 4.1.

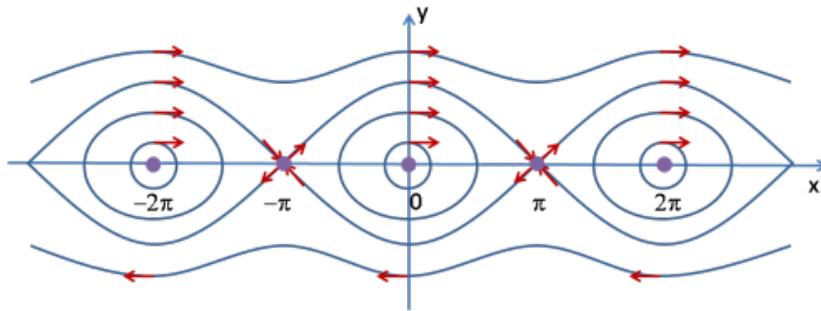


Figura 4.1: Ritratto di fase del pendolo semplice. Le freccette rosse indicano alcuni vettori del campo $\mathbf{v} = (y, -\sin x)$. Sono raffigurate linee di flusso del campo che rappresentano le traiettorie del sistema nello spazio delle fasi.

Le soluzioni sono le linee di flusso del campo $v(x, y) = (y, -\sin x)$.

§110 I punti fissi del sistema sono i punti per cui il campo v si annulla, sono cioè le soluzioni a dell'equazione $\mathbf{v}(a) = 0$, e sono anche detti punti di equilibrio o, nel linguaggio idrodinamico, punti di stagnazione del fluido. Il primo passo nello studio di un sistema dinamico è lo studio di come evolvono *piccole* perturbazioni $\zeta = X - a$ nell'intorno di un punto di equilibrio a . In questo studio, la derivata di \mathbf{v} gioca un ruolo importante. Infatti, sostituendo $X = a + \zeta$ nella (4.1), si ottiene

$$\frac{d}{dt}\zeta = \mathbf{v}(a + \zeta) = \mathbf{v}(a) + \mathbf{v}'(a)\zeta + o(\|\zeta\|) = \mathbf{v}'(a)\zeta + o(\|\zeta\|),$$

dove, come di consueto, $o(\|\zeta\|)$ denota una quantità che tende a zero più rapidamente di $\|\zeta\|$. Trascurando questa quantità, si ottiene l'*approssimazione lineare* del sistema nel punto a :

$$\frac{d\zeta}{dt} = A\zeta, \quad (4.4)$$

dove si è posto $A = \mathbf{v}'(a)$. Essendo A una trasformazione lineare, (4.4) è un sistema lineare e le sue soluzioni possono essere facilmente trovate.

§111 Poichè la (4.4) governa l'evoluzione temporale di una piccola perturbazione nell'intorno di un punto di equilibrio, essa ci fornisce informazioni utili sul sistema. Altrettanto utile è sapere come evolvono piccole perturbazioni dell'intorno di un qualunque punto, non necessariamente d'equilibrio. Questo serve, in particolare, a determinare se il sistema è caotico, cioè se piccole perturbazioni divergono esponenzialmente nel corso del tempo.

ESEMPIO 4.2. Trovare l'approssimazione lineare del pendolo semplice nei suoi punti di equilibrio.

Soluzione. I punti di equilibrio sono le soluzioni di $\mathbf{v} = (y, -\sin x) = (0, 0)$. Queste sono $(0, n\pi)$, $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ (i punti in viola nella figura 4.1). Basta studiare l'approssimazione lineare della dinamica in $(0, 0)$ e $(0, \pi)$, essendo le altre ottenute da queste per periodicità. Calcoliamo $[\mathbf{v}'(x, y)]$:

$$[\mathbf{v}'(x, y)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\cos x & 0 \end{bmatrix}$$

$$\text{Siano } A_0 = [\mathbf{v}'(0, 0)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \text{ e } A_\pi = [\mathbf{v}'(0, \pi)] = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Poniamo $\xi = (u, v)$. Allora l'approssimazione lineare della dinamica nell'intorno di $(0, 0)$ è

$$\begin{bmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{bmatrix} = A_0 \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v \\ -u \end{bmatrix}$$

mentre nell'intorno di $(0, \pi)$ è

$$\begin{bmatrix} \dot{u} \\ \dot{v} \end{bmatrix} = A_\pi \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v \\ u \end{bmatrix}$$

Nel primo caso, si tratta della dinamica dell'oscillatore armonico lineare: le traiettorie sono cerchi centrati nell'origine, con legge oraria che è combinazione lineare di $\cos(t)$ e $\sin(t)$. L'origine è un punto di equilibrio stabile. Nel secondo caso, le soluzioni sono combinazioni lineari di $\exp(t)$ e $\exp(-t)$. Il punto $(0, \pi)$ è un punto di equilibrio instabile. \square

4.2 Misura invariante e sistemi dinamici astratti

§112 *Nozione matematica di misura* In generale, una misura μ è funzione definita sopra una famiglia \mathfrak{F} di sottoinsiemi di un certo insieme Γ a valori nell'intervallo esteso $[0, \infty]$ e numerabilmente additiva. L'additività numerabile, o σ -additività, significa che se E_1, E_2, \dots è una successione di insiemi mutuamente disgiunti in \mathfrak{F} , allora:

$$\mu \left(\bigcup_{i=1}^{\infty} E_i \right) = \sum_{i=1}^{\infty} \mu(E_i).$$

Gli elementi di \mathfrak{F} sono detti *insiemi misurabili*, e la struttura $(\Gamma, \mathfrak{F}, \mu)$ viene detta *spazio di misura*. Per spazio delle fasi Γ localmente isomorfo a \mathbb{R}^n , la famiglia \mathfrak{F} è costituita dagli insiemi di Borel di Γ , che sono quei sottoinsiemi di Γ che possono essere espressi come limite di unioni e intersezioni numerabili di "parallelepipedi" o "cilindri".

L'integrazione rispetto ad una misura è definita come limite a partire dall'integrazione di funzioni semplici a scalino e l'integrale di una funzione $f(x)$ rispetto a μ è denotato

$$\int f(x)d\mu.$$

§113 Misura di probabilità Una misura positiva normalizzata a 1 è detta *misura di probabilità* ed è di solito denotata con il simbolo \mathbf{P} . Per una tale misura si ha dunque

$$\mathbf{P}(\Gamma) = 1.$$

§114 Sistemi dinamici astratti Dato un flusso ϕ (non necessariamente hamiltoniano) nello spazio delle fasi Γ , una misura su Γ è detta *invariante* rispetto a ϕ se

$$\mu(\phi_t^{-1}(A)) = \mu(A), \quad \text{per } A \in \mathfrak{F}, \quad (4.5)$$

dove

$$\phi_t^{-1}(A) = \{X \in \Gamma | \phi_t(X) \in A\}.$$

Se il flusso è invertibile, vale a dire la dinamica è reversibile, allora possiamo equivalentemente richiedere che

$$\mu(\phi(A)) = \mu(A), \quad (4.6)$$

in quanto esiste $\phi_t^{-1}(X)$.

La struttura $(\Gamma, \mathfrak{F}, \mu, \phi_t)$, dove μ è invariante rispetto a ϕ_t , è usualmente detta *sistema dinamico astratto dotato di misura invariante*.

§115 A che cosa serve la misura invariante? In soldoni, la risposta è la seguente:

*La misura invariante permette di caratterizzare comportamenti o proprietà del sistema **tipici**, cioè che cioè valgono per la schiacciante maggioranza dei punti di fase, essendo violati da un insieme \mathcal{E} di eccezioni la cui misura $\mu(\mathcal{E})$ è nulla o comunque trascurabile.* (4.7)

Si osservi l'importanza dell'indipendenza dal tempo, cioè la stima della misura delle eccezioni non deve dipendere dal tempo: ad esempio, la tipicità della non diminuzione dell'entropia di un sistema isolato non deve dipendere dal tempo in cui tale comportamento si realizza (che da una frittata non si formi spontaneamente un uovo deve valere ieri, oggi o tra un secolo).

4.3 Sistemi dinamici a tempo discreto

§116 Talvolta è conveniente considerare dinamiche a tempo discreto, con $\phi = \phi_\tau$ che rappresenta l'evoluzione del sistema in un tempo caratteristico τ fissato. Allora, la dinamica di uno stato iniziale X_0 è data dalla successione

$$X_0 \longrightarrow X_1 = \phi(X_0) \longrightarrow X_2 = \phi(X_1) = \phi(\phi(X_0)) \equiv \phi^{(2)}(X_0) \longrightarrow \dots$$

Un esempio semplice di dinamica (non invertibile) a tempo discreto è la mappa di Bernoulli

$$\sigma(X) = 2X \pmod{1}, \quad X \in [0, 1] \quad (4.8)$$

nell'intervallo $[0, 1]$, cioè con spazio delle fasi $\Gamma = [0, 1]$ (si veda la figura lato). Si lascia come esercizio mostrare che l'usuale misura dx nell'intervallo $[0, 1]$ è invariante rispetto a questa dinamica.

§117 *Mappa di Bernoulli* Consideriamo la mappa (4.8). Se cominciamo con un valore x_0 , la mappa genera una successione di iterazioni

$$x_0, \quad x_1 = \sigma(x_0), \quad x_2 = \sigma(x_1) = \sigma(\sigma(x_0)) \dots$$

Al fine di studiare le proprietà di questa successione scriviamo x_0 in rappresentazione binaria:

$$x_0 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{1}{2^n} = 0, a_1 a_2 a_3 \dots$$

dove a_n assume i valori 0 o 1. Per $x_0 < 1/2$, abbiamo $a_1 = 0$, e $x_0 > 1/2$ implica $a_1 = 1$. Pertanto, la prima iterazione $\sigma(x_0)$ può essere scritto come

$$\sigma(x_0) = \begin{cases} 2x_0 & \text{per } a_1 = 0 \\ 2x_0 - 1 & \text{per } a_1 = 1 \end{cases} = 0, a_2 a_3 a_4 \dots,$$

cioè, l'azione di σ sulla rappresentazione binaria di x è di cancellare la prima cifra e spostare la successione rimanente verso sinistra. Per questa ragione, la mappa è anche chiamata *spostamento di Bernoulli*.

In questa rappresentazione si vede facilmente la dipendenza sensibile dalle condizioni iniziali: anche se due punti x ed x' differiscono solo dopo la loro ennesima cifra, questa differenza diventa amplificata sotto l'azione di $\sigma(x)$, e le loro ennesime iterazioni $\sigma^{(n)}(x)$ e $\sigma^{(n)}(x')$ già differiscono nella prima cifra perché $\sigma^{(n)}(x) = 0, a_n \dots$

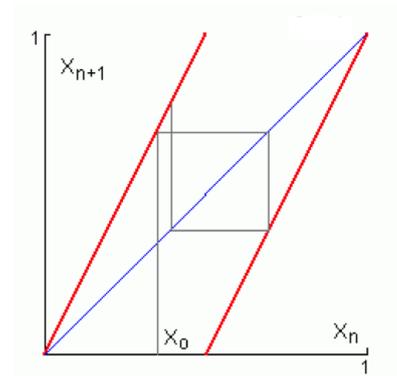


Figura 4.2: Mappa di Bernoulli

§118 *Esempio di proprietà tipica della dinamica di Benoulli* In primo luogo, osserviamo che la successione delle iterazioni $\sigma^{(n)}(x)$ ha le stesse proprietà casuali dei lanci successivi di una moneta. Per vedere questo, associamo a $\sigma^{(n)}(x)$ il simbolo D o S a seconda che l'iterazione è contenuto nella parte destra o sinistra del intervallo unitario. Se ora prescriviamo una successione $DSDDSDSD \dots$ arbitraria, per es., lanciando una moneta, possiamo sempre trovare un x_0 per il quale la serie di iterazioni $x_0, \sigma(x_0), \sigma(\sigma(x_0)) \dots$ genera questa successione. Questo segue perché $\sigma^{(n)}(x) = 0, a_n a_{n+1} \dots$ corrisponde a D o S se e solo se $a_n = 1$ o $a_n = 0$, cioè la successione $DSDDSDSD \dots$ è isomorfa alla rappresentazione binaria di x_0

$$\begin{array}{cccccccc}
 x_0 = 0, & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\
 & \downarrow \\
 & D & S & D & D & S & D & S & D
 \end{array} \tag{4.9}$$

Così, la prescrizione di una successione lanciando una moneta diventa equivalente alla scelta di un particolare valore di x_0 .

Consideriamo adesso la frequenza relativa f_N^D che in N iterazioni dello stato iniziale x_0 il sistema si trovi a destra,

$$f_N^D(x_0) = \frac{\text{numero di volte che la prima cifra binaria di } \sigma^{(n)}(x_0) \text{ è uguale a 1 per } n = 1, 2, \dots, N}{N}$$

Allora, per quanto visto sopra,

$$f_N^D(x_0) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N a_n(x_0),$$

dove $a_n(x_0)$ è l'ennesima cifra binaria dell'espansione binaria di x_0 .

Per determinare a che valore converge f_N^D quando N diventa infinitamente grande, usiamo un teorema classico di Borel sui *numeri normali*. Ricordiamo che un numero è detto normale se in una qualunque base b le sue cifre hanno una distribuzione uniforme $1/b$, tutte le coppie possibili di cifre hanno distribuzione $1/b^2$, tutte le terne possibili hanno distribuzione $1/b^3$ e così via. Il teorema di Borel stabilisce che in un intervallo quasi tutti i numeri sono normali, fatta eccezione per un insieme di numeri hanno misura di Lebesgue μ nulla. Quindi

$$f_N^D(x_0) = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N a_n(x_0) \rightarrow \frac{1}{2}, \quad \text{quasi ovunque rispetto a } \mu \text{ in } [0, 1].$$

In altri termini,

$$\mu \left\{ x_0 \in [0, 1] \mid f_N^D(x_0) \not\rightarrow \frac{1}{2} \right\} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \tag{4.10}$$

Un'analisi più fine permette di stabilire che la convergenza è esponenzialmente rapida.

Risulta così dimostrato che per grandi tempi, il sistema spende circa metà del tempo a destra (e l'altra metà a sinistra) e che questo è un comportamento tipico, nel senso della (4.7).

§119 *Equivalenza tra sistemi deterministici e sistemi stocastici* La (4.9) permette di stabilire un'equivalenza tra la dinamica deterministica di Bernoulli e la dinamica completamente stocastica del lancio di una moneta con "facce" D ("testa") e S ("croce"). La probabilità di ottenere D all' n -esimo lancio è in corrispondenza la misura delle successioni di numeri in $[0, 1]$ la cui n -esima cifra binaria è pari a 1, che è chiaramente $1/2$. La dinamica è lo spostamento di Bernoulli

$$a_1 a_2 a_3 \cdots \rightarrow a_2 a_3 a_4 \dots$$

e la (4.10) è semplicemente la legge dei grandi numeri:

$$\mathbf{P} \left\{ \frac{\text{numero di teste in } N \text{ lanci}}{N} \not\rightarrow \frac{1}{2} \right\} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0 \quad (4.11)$$

4.4 Teorema di Liouville

§120 Consideriamo un sistema dinamico in \mathbb{R}^n

$$\frac{dX}{dt} = v(X),$$

per un dato campo di velocità

$$v : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}^n, \quad v(x) = (v_1(x), \dots, v_n(x))$$

e flusso associato $\phi_t : X_0 \rightarrow X_t$ nello spazio delle fasi $\Gamma \subset \mathbb{R}^n$. Sia A un qualunque insieme misurabile di punti di $\Gamma \subset \mathbb{R}^n$ e sia

$$|A| = \int_A dx$$

il suo volume, dove dx è la misura di Lebesgue in \mathbb{R}^n . Sia

$$J_t(x) = \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| \quad (4.12)$$

il *determinante jacobiano* della trasformazione $x \rightarrow \phi_t(x)$. Sia

$$|A_t| = \int_{A_t} dx = \int_A \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| dx \quad (4.13)$$

Il volume di A_t . Allora

$$\frac{d|A_t|}{dt} = \int_A \operatorname{div} v(\phi_t(x)) \left| \frac{d\phi_t}{dx} \right| dx = \int_{A_t} \operatorname{div} v(x) dx \quad (4.14)$$

dove

$$\operatorname{div} v = \sum_{i=1}^n \frac{\partial v_i}{\partial x_i}.$$

Dimostrazione.

$$\frac{d|A_t|}{dt} = \frac{d}{dt} \int_A \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| dx = \int_A \frac{\partial}{\partial t} \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| dx$$

Calcoliamo la derivata sotto il segno di integrale come limite di rapporti incrementali.

$$J_{t+h}(x) = \left| \frac{d\phi_{t+h}(x)}{dx} \right| = \left| \frac{d\phi_h[\phi_t(x)]}{dx} \right| = J_h(\phi_t(x))J_t(x)$$

perché lo jacobiano di una trasformazione composta è il prodotto degli jacobiani dei fattori. Poiché $f_h(y) = y + v(y)h + o(\|h\|)$, per h infinitesimo si ha

$$\frac{d\phi_h(y)}{dy} = \mathbb{1} + hv'(y),$$

dove v' è la derivata (matrice jacobiana) del campo v , da cui

$$J_h(y) = \left| \frac{d\phi_h(y)}{dy} \right| = |\mathbb{1} + hv'(y)| = 1 + h\text{tr}(v'(y)) = 1 + h \text{div } v(y),$$

ricordando la formula $\det(I + \epsilon A) = 1 + \text{tr}(A)\epsilon + O(\epsilon^2)$. Allora, per h infinitesimo,

$$J_{t+h}(x) = [1 + h \text{div } v(\phi_t(x))] J_t(x).$$

Quindi,

$$\frac{\partial}{\partial t} \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{J_{t+h}(x) - J_t(x)}{h} = \text{div } v(\phi_t(x)) J_t(x),$$

che era quello che si voleva dimostrare. \square

ESEMPIO 4.3. La divergenza del campo $\mathbf{v} = (p, -\sin q)$ del pendolo semplice è

$$\text{div } \mathbf{v} = \frac{\partial p}{\partial q} + \frac{\partial(-\sin q)}{\partial p} = 0 + 0 = 0$$

e quindi il volume non varia nel corso del tempo. Si osservi che se si introduce un termine di smorzamento e si considera il sistema

$$\begin{aligned} \dot{q} &= p \\ \dot{p} &= -\gamma p - \sin q, \end{aligned}$$

la divergenza di $\mathbf{v} = (p, -\gamma p - \sin q)$ è adesso uguale a $-\gamma$. Quindi il volume di una qualunque regione A decresce (esponenzialmente) nel corso del tempo.

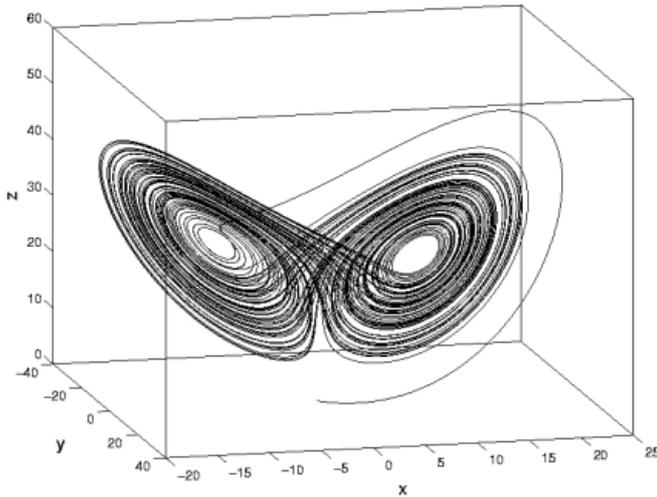


Figura 4.3: Attrattore strano del sistema di Lorenz. Per valori opportuni dei parametri, il volume di qualunque regione tende esponenzialmente a zero e la dinamica schiaccia lo spazio delle fasi su una varietà di volume nullo. Questa varietà si ottiene mediante simulazione numerica, facendo evolvere il sistema con condizione iniziale tipica. L'effetto è mostrato in figura. Tale varietà è un esempio di "attrattore strano".

ESEMPIO 4.4. Il sistema

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= \sigma(y - x) \\ \frac{dy}{dt} &= rx - y - xz \\ \frac{dz}{dt} &= xy - bz\end{aligned}$$

dove σ , r e b sono parametri, fu ottenuto da Lorenz come approssimazione della dinamica di un fluido che è soggetto ad un gradiente di temperatura. Trovare per quale valore dei parametri il volume nello spazio delle fasi diminuisce nel corso del tempo.

4.5 Sistemi hamiltoniani e teorema di Liouville

§121 Un sistema dinamico è detto Hamiltoniano se il suo spazio delle fasi è pari, cosicché x può essere scritto come $x = (q, p)$, con q e p di uguale dimensione, e se esiste un campo scalare sullo spazio delle fasi $\mathcal{E} = \mathcal{E}(q, p)$, detto hamiltoniana, tale che

$$v(q, p) = (\nabla_p \mathcal{E}(q, p), -\nabla_q \mathcal{E}(q, p)). \quad (4.15)$$

Il pendolo semplice (senza smorzamento) è un esempio di sistema hamiltoniano, con hamiltoniana

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} p^2 + \cos q$$

(che a meno di una costante arbitraria è l'energia totale del pendolo, essendo p la velocità e q la posizione). Si osservi che la (4.15) implica

che il sistema dinamico ha forma di Hamilton

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla_p \mathcal{E}(Q, P) \tag{4.16}$$

$$\frac{dP}{dt} = -\nabla_q \mathcal{E}(Q, P) \tag{4.17}$$

per $Q = Q(t)$ e $P = P(t)$

§122 Teorema di Liouville per sistemi Hamiltoniani Se il campo v ha la forma (4.15), allora la sua divergenza è nulla. Infatti,

$$\operatorname{div} v = \nabla_q \cdot \nabla_p \mathcal{E} - \nabla_p \cdot \nabla_q \mathcal{E} = 0$$

(assumendo, ovviamente, che \mathcal{E} sia abbastanza liscia in modo tale che lo scambio delle derivate parziali sia legittimo). Quindi, per il teorema di Liouville,

$$\frac{d|A_t|}{dt} = 0 \tag{4.18}$$

con A un qualunque insieme (misurabile) di punti dello spazio delle fasi Γ . Il flusso hamiltoniano ϕ_t conserva dunque i volumi nello spazio delle fasi:

$$|A_t| = \int_{A_t} dx = \int_A \left| \frac{d\phi_t(x)}{dx} \right| dx = |A| = \int_A dx.$$

Questo significa che sotto l'effetto dell'evoluzione temporale, le regioni dello spazio delle fasi possono deformarsi in modo orrendo, ma il loro volume non può cambiare. Un esempio è mostrato in figura 4.5.

§123 Misura di Liouville Si può dimostrare che la forma infinitesima¹ $dx = dqdp = \prod_k dq_k dp_k$ è invariante per trasformazioni canoniche e definisce dunque nello spazio nelle fasi una nozione di volume indipendente dalla scelta del sistema di coordinate. Per il teorema di Liouville, dx è una forma invariante rispetto al flusso hamiltoniano.

È consuetudine riferirsi al volume $|A|$ di un sottoinsieme A dello spazio delle fasi come alla sua *misura di Liouville*. Per mettere in evidenza questo scriveremo

$$\mu^{\mathcal{L}}(A) = |A| = \int_A dx \tag{4.19}$$

e ci riferiremo a $\mu^{\mathcal{L}}$ come alla misura di Liouville. In termini di volumi infinitesimi si ha

$$d\mu^{\mathcal{L}} = dx \quad \text{dove} \quad dx = dqdp = d^3\mathbf{q}_1 \cdots d^3\mathbf{q}_N d^3\mathbf{p}_1 \cdots d^3\mathbf{p}_N. \tag{4.20}$$

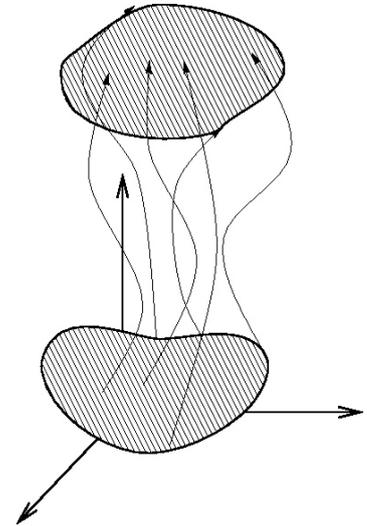


Figura 4.4: Evoluzione temporale nello spazio delle fasi. Il flusso ϕ_t di un sistema hamiltoniano conserva il volume.

¹ Più propriamente scritta usando il prodotto esterno di forme differenziali

$$dx = dq \wedge dp$$

Riassumendo, un sistema hamiltoniano è un sistema dinamico dotato di misura invariante, la misura di Liouville μ^ω , per la quale vale l'identità (4.5). Essendo il flusso hamiltoniano invertibile, per esso vale anche la (4.6).

4.6 Formulazione Hamiltoniana di sistemi di particelle

§124 Consideriamo un sistema (gas o liquido) di N particelle descritte da punti materiali che si muovono in accordo con le leggi di Newton sotto l'azione di interazioni a due particelle e collisioni tra le particelle e le pareti del recipiente Λ . Le posizioni (generiche) delle particelle formano la configurazione

$$q = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad \mathbf{q}_i \in \Lambda \text{ (recipiente)} \subset \mathbb{R}^d$$

Le posizioni attuali al tempo t (per date condizioni iniziali al tempo $t = 0$) sono

$$Q = (\mathbf{Q}_1, \dots, \mathbf{Q}_N) = Q(t) = (\mathbf{Q}_1(t), \dots, \mathbf{Q}_N(t))$$

Le equazioni di Newton sono:

$$m\ddot{\mathbf{Q}}_i = - \sum_{j \neq i} \nabla_{\mathbf{q}_i} V(\mathbf{Q}_i - \mathbf{Q}_j) \quad (4.21)$$

$$+ \text{c. c. (p. es., riflessione) per } \mathbf{Q}_i \in \partial\Lambda. \quad (4.22)$$

Introdotti i momenti $\mathbf{p}_i = m\dot{\mathbf{q}}_i$, l'energia totale come funzione di q e p è l'Hamiltoniana

$$\sum_i \frac{1}{2} m |\dot{\mathbf{q}}_i|^2 + \sum_{i < j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) = \sum_i \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{i < j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j), \quad (4.23)$$

che in forma compatta scriviamo come

$$\mathcal{E}(q, p) = \frac{p^2}{2m} + V(q) \quad (4.24)$$

dove

$$p^2 \equiv \|p\|^2 = \sum_i |\mathbf{p}_i|^2 \quad \text{e} \quad V(q) = \sum_{i < j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j). \quad (4.25)$$

Allora le equazioni di Newton assumono la forma canonica

$$\frac{dQ}{dt} = \nabla_p \mathcal{E}(Q, P) = P \quad (4.26)$$

$$\frac{dP}{dt} = -\nabla_q \mathcal{E}(Q, P) = -V'(Q) \quad (4.27)$$

dove

$$V'(q) = \left(\nabla_{\mathbf{q}_1} \sum_{i < j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j), \dots, \nabla_{\mathbf{q}_N} \sum_{i < j} V(\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j) \right) \quad (4.28)$$

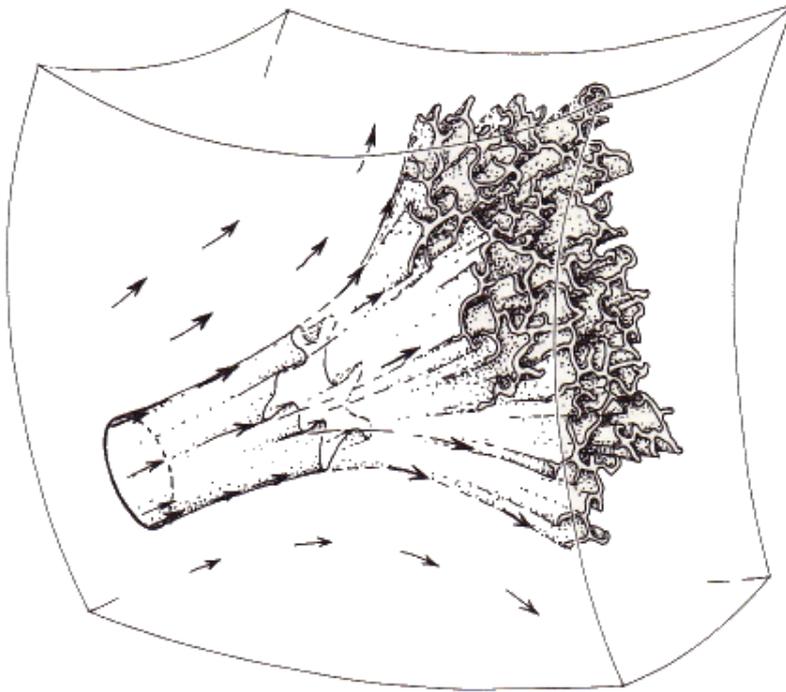


Figura 4.5: Una regione dello spazio delle fasi può essere completamente distorta dal flusso hamiltoniano e diventare, ad esempio, la struttura filamentosa mostrata in figura. Tuttavia, per il teorema di Liouville, il suo volume non può cambiare. (Figura tratta dal libro di R. Penrose "The emperor's new mind".)

§125 *Misura di Liouville indotta nel guscio di energia costante* La misura di Liouville è il volume naturale $dx = dqdp = \prod_k dq_k dp_k$ nello spazio delle fasi. Per il teorema di Liouville, dx è una misura invariante rispetto al flusso hamiltoniano.

Consideriamo adesso un sistema isolato composto da particelle che si muovono in una regione limitata Λ dello spazio fisico. Allora l'energia E del sistema resta costante e quindi il suo flusso hamiltoniano avviene sulla superficie di energia costante $\mathcal{E}(q, p) = E$. Denotiamo con Γ_E tale superficie. Poiché il movimento delle particelle avviene nella regione limitata Λ nello spazio fisico, la superficie Γ_E nello spazio delle fasi è limitata. Vogliamo determinare la misura $\mu_E^{\mathcal{E}}$ sulla superficie Γ_E indotta dalla misura di Liouville in Γ .

A tal fine, consideriamo la superficie vicina $\Gamma_{E+\delta E}$, dove $\delta E \ll E$, come mostrato nella figura a lato. La regione dello spazio delle fasi racchiusa tra queste due superfici è detto *guscio di energia costante*. Il flusso hamiltoniano in questo guscio consiste in linee di flusso parallele alle superfici stesse. Se consideriamo una regione infinitesima compresa tra queste superfici, il suo volume sarà $dV = ds\delta\ell$, dove ds è l'elemento di superficie e $\delta\ell$ è lo spessore (si veda la figura a lato).

Lo spessore $\delta\ell$ tra le due superfici varia ed è pari a

$$\delta\ell = \frac{\delta E}{|\nabla\mathcal{E}|},$$

per cui

$$dV = ds\delta\ell = ds \frac{\delta E}{|\nabla\mathcal{E}|}$$

La misura di una regione A tra le due superfici (di spessore infinitesimo) è quindi

$$|A| = \int_A dV = \int_A ds\delta\ell = \left[\int_A \frac{ds}{|\nabla\mathcal{E}|} \right] \delta E.$$

La misura

$$\frac{ds}{|\nabla\mathcal{E}|}$$

è la misura indotta dalla misura di Liouville sulla superficie di energia costante Γ_E (o, equivalentemente, nel guscio di energia costante) ed è la misura appropriata per sistemi ad energia costante: è la *misura invariante del flusso hamiltoniano ristretto alla superficie di energia costante* Γ_E .

§126 Misura microcanonica La misura indotta nel guscio di energia costante è una *misura limitata*, cioè una misura che assegna un valore finito al volume $|\Gamma_E|$ dell'intera superficie Γ_E

$$\Omega(E) = \int_{\Gamma_E} \frac{ds}{|\nabla\mathcal{E}|} \equiv \Omega(E), \quad (4.29)$$

dove abbiamo introdotto la notazione standard $\Omega(E)$ per tale volume. Nella letteratura, $\Omega(E)$ è noto come *densità degli stati*.

Dividendo adesso la misura di Liouville indotta sul guscio di energia costante per il volume del guscio, si ottiene la misura di probabilità (cioè normalizzata a 1)

$$d\mu_E = \frac{ds}{\Omega(E) |\nabla\mathcal{E}|}, \quad (4.30)$$

che è detta *misura microcanonica* o *distribuzione di probabilità microcanonica* o anche *insieme microcanonico* (seguendo la terminologia originaria di Gibbs).

La regola per calcolare $\Omega(E)$ è suggerita immediatamente dalla figura (4.6): essendo $\Omega(E)\delta E$ il volume del guscio tra le due superfici infinitamente vicine, se $\Sigma(E)$ denota il volume di tutta la regione dello spazio delle fasi racchiusa dalla superficie Γ_E , si avrà

$$\Omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} = \frac{d}{dE} \int_{\{\mathcal{E}(x) \leq E\}} dx. \quad (4.31)$$

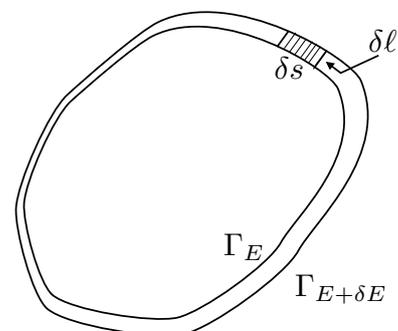


Figura 4.6: Misura microcanonica

ESERCIZIO 4.1. Dimostrare che la misura microcanonica può essere espressa come

$$d\mu_E = \frac{\delta(E - \mathcal{E}(x)) dx}{\int \delta(E - \mathcal{E}(x)) dx} \quad (4.32)$$

dove $\delta(x)$ è la la funzione generalizzata “delta di Dirac”.

4.7 Il teorema di ricorrenza di Poincaré

§127 Ecco una formulazione del teorema di ricorrenza di Poincaré:

Si consideri un sistema dinamico con spazio delle fasi Γ , flusso di fase ϕ_t , misura invariante finita μ . Sia A un sottoinsieme (misurabile) di Γ e X_0 un punto di fase che appartiene ad A . Allora quasi ovunque rispetto a μ , il punto X_0 ritorna in A , vale a dire, esiste un tempo T tale che $X_T = \phi_T(X_0)$ è in A (in verità, il punto ritorna infinitamente spesso in A per tempi infinitamente grandi).

(4.33)

§128 *Gas in una scatola* Il teorema di Poincaré stabilisce un comportamento tipico del sistema nel senso più forte possibile: l'insieme \mathcal{E} dei punti eccezionali, cioè dei punti che non ritornano, ha misura nulla, indipendentemente dal numero di gradi di libertà del sistema.

Consideriamo come esempio un gas in una scatola rigida, isolato adiabaticamente dall'esterno e quindi con energia costante E . Essendo la misura microcanonica finita, il teorema di Poincaré è applicabile. Supponiamo che il gas sia inizialmente in un angolo della scatola, come mostrato nella figura 4.7. Ci aspettiamo che il gas evolva in modo tale da portarsi nella condizione di equilibrio in cui le molecole sono uniformemente sparpagiate nella scatola, come mostrato in 4.8. Sembrerebbe inoltre naturale aspettarsi che il gas, dopo aver raggiunto l'equilibrio, mantenga questa distribuzione uniforme, essendo questo è il tipo di comportamento che osserviamo nel mondo. Tuttavia, come conseguenza del teorema di ricorrenza di Poincaré, quasi tutti i punti di fase corrispondenti alla condizione iniziale con tutto il gas in un angolo della scatola, *dopo un certo tempo successivo al tempo in cui lo stato uniforme è stato raggiunto e mantenuto per un certo periodo, ritorneranno spontaneamente nella loro condizione iniziale di confinamento in un angolo.*

§129 *Dimostrazione del teorema di ricorrenza di Poincaré* Consideriamo il caso discreto per $\phi = \phi_\tau$ assumendo per semplicità ai fini della dimostrazione che ϕ sia invertibile e che la misura μ sia normalizzata

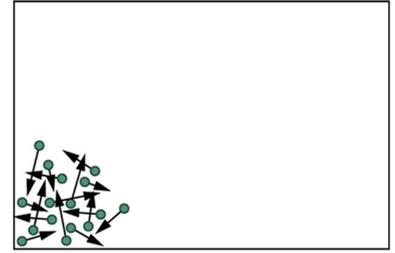


Figura 4.7: Gas contenuto in un recipiente rigido separato adiabaticamente dall'esterno inizialmente in un angolo della scatola.

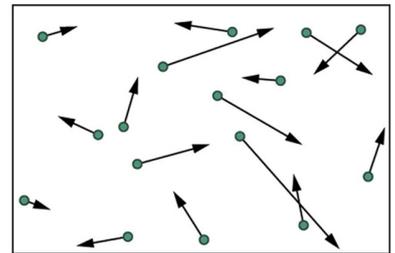


Figura 4.8: Gas contenuto in un recipiente rigido separato adiabaticamente dall'esterno in condizioni di equilibrio

a 1. Sia $B \subset A$ l'insieme dei punti in A che non torneranno mai in A , e quindi a maggior ragione in B . Allora B ha la proprietà che

$$\begin{aligned}\phi(B) \cap B &= \emptyset \\ \phi^2(B) \cap B &= \emptyset \\ &\dots = \dots \\ \phi^n(B) \cap B &= \emptyset\end{aligned}$$

Applicando ϕ ad ambo i membri di queste uguaglianze e sfruttando l'invertibilità di ϕ , si ottiene

$$\begin{aligned}\phi^2(B) \cap \phi(B) &= \emptyset \\ \phi^3(B) \cap \phi(B) &= \emptyset \\ &\dots = \dots \\ \phi^{n+1}(B) \cap \phi(B) &= \emptyset\end{aligned}$$

Quindi

$$B, \phi(B), \phi^2(B), \phi^3(B), \dots$$

è una successione di insiemi mutuamente disgiunti. Inoltre, poiché ϕ conserva la misura μ ,

$$\mu(\phi^n(B)) = \mu(B).$$

Dunque,

$$\begin{aligned}1 &\geq \mu\left(\bigcup_{n=1}^N \phi^n(B)\right) \\ &= \sum_{n=1}^N \mu(\phi^n(B)) \\ &= \sum_{n=1}^N \mu(B) \\ &= N\mu(B)\end{aligned}$$

Per $N \rightarrow \infty$, se $\mu(B) \neq 0$ si avrebbe che $N\mu(B)$ tenderebbe all'infinito, il che è impossibile perché è dominato da 1. Allora deve necessariamente essere $\mu(B) = 0$ e il teorema risulta così dimostrato.

4.8 Il teorema ergodico di Birkhoff

§130 Ergodicità Un sistema dinamico è detto ergodico se tutti gli insiemi invarianti (misurabili) sono banali:

$$\text{Ergodicità: } A \in \mathfrak{F}, \phi_t(A) = A \Rightarrow \mu(A) = 0 \text{ oppure } 1$$

(4.34)

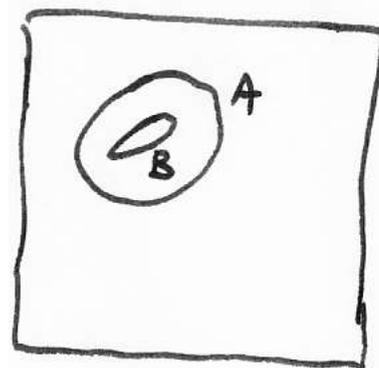


Figura 4.9: $B \subset A$ è l'insieme dei punti in A che non torneranno mai in A

§131 *Teorema ergodico di Birkhoff* Sia f una funzione sullo spazio delle fasi tale che

$$\int_{\Gamma} |f(x)| d\mu < \infty.$$

Allora per un sistema dinamico ergodico si ha

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\phi_t(x)) dt = \int_{\Gamma} f(x) d\mu \quad \text{quasi ovunque rispetto a } \mu,$$

(4.35)

vale a dire, la media temporale di f ,

$$\bar{f} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\phi_t(x)) dt,$$

è uguale alla media di fase di f ,

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} f(x) d\mu,$$

per quasi tutti i punti dello spazio delle fasi, fatta eccezione, eventualmente, per un insieme di punti di misura nulla.

4.9 Particelle identiche in meccanica classica

§132 *Spazio delle configurazioni di particelle identiche* Denotiamo con $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$ lo spazio delle posizioni di un sistema ad una particella, e supponiamo che N particelle identiche siano in movimento in questo spazio. Le possibili configurazioni di questo sistema di N particelle sono solitamente descritte da punti in Λ^N , che è il prodotto cartesiano degli spazi di singola particella. Tuttavia, dato che le particelle sono identiche, nessuna distinzione fisica può essere fatta tra punti in Λ^N che differiscono solo per le posizioni delle singole particelle. Così, i due punti in Λ^N

$$\begin{aligned} q &= (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), & \mathbf{q}_i &\in \Lambda \text{ per } i = 1, \dots, N \\ q' &= \pi(q) = (\mathbf{q}_{\pi^{-1}(1)}, \dots, \mathbf{q}_{\pi^{-1}(N)}) \end{aligned} \quad (4.36)$$

dove π è un permutazione degli indici di particella, entrambi descrivono la stessa configurazione fisica del sistema. Pertanto il vero spazio delle configurazioni di un sistema di N particelle *non è il prodotto cartesiano* Λ^N , *ma lo spazio ottenuto identificando punti in* Λ^N *che rappresentano la stessa configurazione fisica.*²

Questo spazio è denotato Λ^N/S_N , poiché esso è ottenuto da Λ^N da “dividendolo” per l’azione de gruppo simmetrico (o gruppo delle permutazioni) S_N . Dato che S_N è un gruppo di trasformazioni di Λ^N discreto, anzi finito, la spazio Λ^N/S_N è localmente isomorfo a Λ^N , salvo che per i suoi punti singolari. I punti singolari di Λ^N/S_N sono i punti di coincidenza di o più particelle.

² Questo fatto, tutto sommato abbastanza ovvio, è stato sottolineato da J.M. Leinaas e J. Myrheim in *On the theory of identical particles*, Il Nuovo cimento **37 B**, 1, 1977, che hanno applicato questa idea anche alla meccanica quantistica.

Sottraendo a Λ^N/S_N i punti singolari, si ottiene lo spazio $\widetilde{\Lambda}^N$ i cui elementi sono insiemi di N punti in Λ non coincidenti:

$$\widetilde{\Lambda}^N = \left\{ q = \{ \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \} \mid \mathbf{q}_i \in \Lambda \text{ e } \mathbf{q}_i \neq \mathbf{q}_j \text{ } i, j = 1, \dots, N \right\}. \quad (4.37)$$

La differenza tra le configurazioni di particelle non identiche e quelle delle particelle identiche è dunque la seguente: *la configurazione di particelle non identiche è rappresentata dal vettore $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ (lista ordinata), quella di particelle identiche dall'insieme $\{ \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N \}$ (lista non ordinata).*

Lo spazio $\widetilde{\Lambda}^N$ è una varietà liscia (differenziabile), cioè priva di punti singolari, e localmente, ma non globalmente, isomorfa a Λ^N .

§133 Spazio delle fasi di particelle identiche Dallo spazio delle configurazioni, si passa in maniera ovvia allo spazio naturale delle fasi $\widetilde{\Gamma}_N$ di un sistema di N particelle identiche

$$\widetilde{\Gamma}_N = \left\{ \tilde{x} = \{ x_1, \dots, x_N \} \mid x_i \neq x_j \text{ } i, j = 1, \dots, N \right\} \quad (4.38)$$

dove

$$x_i = (\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i) \quad i = 1, \dots, N.$$

Il fatto che lo spazio delle fasi di un sistema di N particelle identiche sia $\widetilde{\Gamma}_N$, e non lo spazio usuale

$$\Gamma_N = \left\{ x = (x_1, \dots, x_N) \right\},$$

è stato solitamente trascurato, inconsciamente o deliberatamente. Per quel che riguarda la descrizione microscopica di un sistema classico di molte particelle, il motivo è facile da capire. Le dinamiche di un sistema classico comportano solo le proprietà locali dello spazio delle fasi, così la scelta tra $\widetilde{\Gamma}_N$ e Γ_N è in larga parte una questione di convenienza. A essere più precisi, l'evoluzione temporale di un sistema classico a N particelle è una curva continua (e differenziabile) in $\widetilde{\Gamma}_N$ con il tempo t come un parametro. Una curva in $\widetilde{\Gamma}_N$ corrisponde a $N!$ curve in Γ_N . Ma le curve in Γ_N non si intersecano, possiamo quindi prendere una di queste curve a caso e chiamarla l'evoluzione del sistema. (Ben diversa è la situazione in meccanica quantistica dove, essendo la funzione d'onda è una funzione sullo spazio delle configurazioni, essa è influenzata non solo dalle proprietà locali di questo spazio, ma anche, e in maniera molto significativa, dalle sue proprietà globali.)

§134 Misura microcanonica per particelle identiche La conclusione a cui siamo giunti è che per descrivere un sistema di particelle identiche possiamo usare lo spazio usuale Γ_N i cui elementi sono vettori

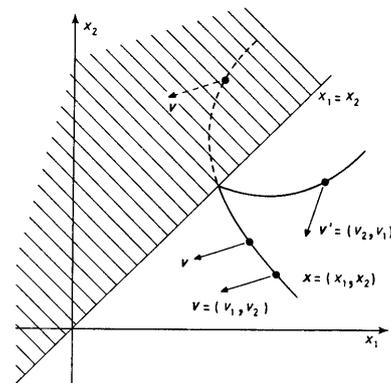


Figura 4.10: ${}^2\mathbb{R}$ è lo spazio delle configurazioni di due particelle identiche sulla retta reale, qui illustrato dalla regione non ombreggiata del piano. Si illustra anche come un vettore tangente $v = (v_1, v_2)$ è trasportato lungo una curva che si riflette dal bordo $x_1 = x_2$. (Figura tratta da J.M. Leinaas e J. Myrheim, *op. cit.*)

$x = (x_1, \dots, x_N)$, anziché lo spazio naturale $\widetilde{\Gamma}_N$ i cui elemento sono insiemi $\tilde{x} = \{x_1, \dots, x_N\}$, ma, nel fare questo, ci ritroviamo in Γ_N con $N!$ copie dell'evoluzione di fase in $\widetilde{\Gamma}_N$.

Questo significa, in particolare, che i volumi in Γ_N vanno divisi per $N!$ in modo da corrispondere ai volumi in $\widetilde{\Gamma}_N$. Si ha quindi la relazione

$$\widetilde{dx} = \frac{dx}{N!} \quad (4.39)$$

tra la misura di Liouville \widetilde{dx} in $\widetilde{\Gamma}_N$ e la misura di Liouville dx in Γ_N . Ne segue che per N particelle identiche, il volume $|\Gamma_E| \equiv \Omega(E)$ della superficie di energia costante è (vedere esercizio 4.1)

$$\Omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} = \frac{d}{dE} \int_{\{\mathcal{E}(x) \leq E\}} \widetilde{dx} = \int \delta(E - \mathcal{E}(x)) \widetilde{dx}. \quad (4.40)$$

Nel seguito, per semplificare le notazioni, denoteremo \widetilde{dx} con dx , assumendo che il fattore $N!$ per particelle identiche sia stato assorbito in dx . Con questa notazione, la misura microcanonica risulta

$$d\mu_E = \frac{ds}{\Omega(E) |\nabla \mathcal{E}| N!} = \frac{1}{\Omega(E)} \delta(E - \mathcal{E}(x)) dx. \quad (4.41)$$

invece della (4.30).

§135 *Misura microcanonica per un gas ideale di particelle identiche* Il gas è formato da N particelle identiche in una scatola Λ di volume V , sotto l'ipotesi di poter trascurare l'energia potenziale di interazione. L'hamiltoniana è

$$\mathcal{E}(q, p) = \frac{p^2}{2m} = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}.$$

Incominciamo il calcolo del volume $\Sigma(E)$ di tutta la regione dello spazio delle fasi racchiusa dalla superficie

$$\sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} = E, \quad \mathbf{q}_i \in \Lambda.$$

Esso è

$$\begin{aligned} \Sigma(E) &= \frac{\left[\text{volume della sfera in } 3N \text{ dimensioni di raggio } \sqrt{2mE} \right] \times V^N}{N!} \\ &= c_{3N} (2mE)^{3N/2} \frac{V^N}{N!}, \end{aligned}$$

dove $c_n = \pi^{n/2} / (n/2)!$ è il volume della sfera unitaria in n dimensioni. Calcolandone la derivata rispetto all'energia, si ottiene il fattore di normalizzazione

$$\Omega(E) = \frac{d\Sigma(E)}{dE} = \frac{3N}{2} c_{3N} (2m)^{3N/2} E^{(3N/2)-1} \frac{V^N}{N!} \approx \frac{3N}{2} \Sigma(E) \quad (4.42)$$

5

L'entropia microscopica di Boltzmann

Indice

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.1 | <i>L'entropia di Boltzmann</i> | 87 |
| 5.2 | <i>Il modello di Ehrenfest</i> | 90 |
| 5.3 | <i>Caratterizzazione dello stato di equilibrio</i> | 93 |
| 5.4 | <i>Teorema H per sistemi in equilibrio locale</i> | 97 |
| 5.5 | <i>Oltre l'equilibrio locale: gas diluiti</i> | 98 |
| 5.6 | <i>Frattendimenti e critiche</i> | 102 |
| 5.7 | <i>L'ergodicità non è né necessaria né sufficiente</i> | 105 |

In questo capitolo introduciamo l'entropia di Boltzmann e analizziamo come essa fornisca un'interpretazione microscopica dell'entropia di Clausius.

Il riferimento è l'articolo di S. Goldstein e J. Lebowitz, *On the (Boltzmann) Entropy of Nonequilibrium Systems*, *Physica D*193 (2004) 53-66.

5.1 L'entropia di Boltzmann

§136 Ci sono molti modi per estendere la nozione di *equilibrio termodinamico locale* e applicare la seconda legge a processi che si svolgono in sistemi che sono chiaramente molto lontano dall'equilibrio, es. gli organismi viventi. Queste estensioni ad hoc funzionano abbastanza bene nelle mani di professionisti esperti, ma sono tutt'altro che sistematiche¹. Sarebbe certamente auspicabile trovare un modo sistematico per definire e calcolare l'entropia, espressa come funzione delle opportune variabili macroscopiche di sistemi che non sono in equilibrio termodinamico locale. Questa entropia sarebbe monotona nel tempo e coinciderebbe con

¹ L. Onsager, *Thermodynamics and Some Molecular Aspects of Biology*, in *The Neurosciences, A Study Program*, eds. G. C. Quarton et al. (Rockefeller University Press, New York, 1967) pp. 75-79.

$$S^{eq.t.l.}(n, \mathbf{v}, e) = \int_V s^{eq.} \left[e(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} m n(\mathbf{r}) \mathbf{v}^2(\mathbf{x}), n(\mathbf{r}) \right] d^3 \mathbf{r} \quad (5.1)$$

per un sistema in equilibrio termodinamico locale.

Questo è esattamente ciò che è stato ottenuto con l'interpretazione microscopica di Boltzmann dell'entropia equilibrio di Clausius $S^{\text{eq}}(Y)$. Questa interpretazione fornisce una formula per il calcolo di $S(Y)$ dalla hamiltoniana microscopica. Ancora più importante, spiega l'origine della seconda legge, asimmetrica nel tempo — cioè *irreversibile* — sulla base della dinamica microscopica simmetrica nel tempo — cioè *reversibile* — degli atomi e molecole che sono i costituenti della materia macroscopica, e mostra la sua applicabilità a sistemi che non sono in equilibrio termodinamico locale.

Un ottimo riassunto dei risultati conseguiti da Boltzmann è dato da questa citazione di Einstein²:

Sulla base della teoria cinetica dei gas di Boltzmann aveva scoperto che, a parte un fattore costante, l'entropia è equivalente al logaritmo della "probabilità" del macro-stato in esame. Attraverso questa intuizione ha riconosciuto la natura del corso degli eventi che, nel senso del termodinamica, sono "irreversibili". Visto dal punto di vista meccanico-molecolare, invece, tutti i corsi degli eventi sono reversibili. Se si chiama uno stato molecolare definito in termini molecolari, uno stato descritto microscopicamente, o, più brevemente, un micro-stato, un numero (Z) immensamente grande di micro-stati appartengono a questa condizione macroscopica (macro-stato). Z è quindi una misura della probabilità di un dato macro-stato. Questa idea sembra essere di notevole importanza anche a causa del fatto che la sua utilità non è limitata alla descrizione microscopica sulla base della meccanica.

§137 Rendiamo più esplicite le osservazioni di Einstein considerando un sistema classico di N particelle in una scatola V . Il suo microstato

$$X = (q, p) = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

è dato da un punto nello spazio delle fasi $6N$ -dimensionale Γ . Il punto di fase X specifica tutto ciò che riguarda il sistema, ad esempio l'energia data dalla sua hamiltoniana $\mathcal{E}(X)$, ecc..

Quando N è molto grande la descrizione più appropriata è quella introdotta in §64, cioè in termini di piccole celle, diciamo cubetti, abbastanza grandi che le fluttuazione relative delle grandezze termodinamiche nella celle sono trascurabili e non troppo grandi, in modo che) valga una condizione di omogeneità dentro ciascuna cella. Una descrizione di questo tipo è di solito detta *a grana grossa* del sistema.

Più precisamente, sia

$$Y = Y(X). \quad (5.2)$$

la funzione di fase corrispondente ad una variabile termodinamica e consideriamo la specificazione di Y a grana grossa ottenuta dividendo V in J cubetti Δ_k , $J \ll N$, in modo che ogni cubo contiene un numero molto elevato di particelle, e specificando i valori a grana

² Albert Einstein, Philosopher-Scientist. Autobiographical Notes, p. 43, in *The Library of Living Philosophers* (1949) (sesta edizione 1995), a cura di P. A. Schlipp.

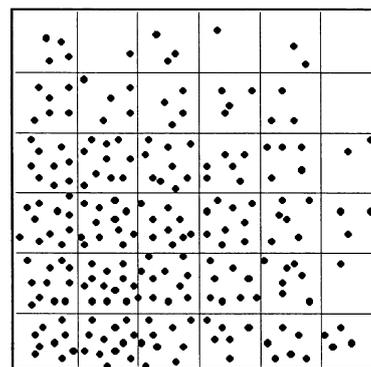


Figura 5.1: Descrizione a grana grossa del sistema ottenuta specificando, per esempio, il numero di molecole in ciascuna cella.

grossa di energia, impulso e numero di particelle in ogni Δ_k . Sia Γ_Y la regione dello spazio delle fasi costituito da tutti i microstati consistenti con Y , cioè l'insieme di tutti i punti X tali che per la funzione di fase appropriata si abbia $Y(X) = Y$. In altre parole,

$$\Gamma_Y = \{X \in \Gamma | Y(X) = Y\}. \quad (5.3)$$

Sia $|\Gamma_Y|$ il volume di Γ_Y in unità appropriate (questo è lo Z di Einstein per un sistema classico). Boltzmann definì l'entropia di sistema macroscopico nel microstato X mediante la formula

$$S_B(X) = k \log |\Gamma_{Y(X)}|. \quad (5.4)$$

§138 Boltzmann poi mostrò (per un gas) che un macrostato di equilibrio, Y^{eq} corrisponde ad una densità uniforme delle macro-variabili Y^{eq} in V (in assenza di forze esterne) e che, in questo caso, S_B concorda (all'ordine principale in N) con l'entropia termodinamica di Clausius.

Lo stesso vale per stati di equilibrio termodinamico locale, cioè se

$$Y(X) = \{n(\mathbf{r}), \mathbf{v}(\mathbf{r}), e(\mathbf{r})\},$$

allora

$$S_B(X) = k \log |\Gamma_{Y(X)}| = S^{eq.t.l.}(n, \mathbf{v}, e).$$

§139 Una conseguenza immediata, ma importantissima, della formula di Boltzmann è che se le entropie $S_B(Y)$ e $S_B(Y')$ differiscono di una quantità macroscopica, il rapporto tra i loro corrispondenti volumi dello spazio delle fasi è esponenzialmente grande in N . Così, se il sistema contiene una mole di materiale, il rapporto di $|\Gamma_{Y^{eq}}|$ con $|\Gamma_Y|$, per un macrostato Y in cui tutte le particelle sono tutte nella parte sinistra della scatola, è di ordine $\exp [10^{20}]$. Questo è molto maggiore del rapporto tra il volume dell'universo conosciuto e il volume di un protone.

Boltzmann mostrò quindi che, data la disparità di dimensioni di Γ_Y per diversi Y , l'evoluto temporale del macrostato

$$Y_t = Y(X_t)$$

sarà tale che $|\Gamma_Y(X_t)|$, e quindi $S_B(X_t)$, tipicamente aumenta, in accordo con la seconda legge della termodinamica. Per "tipicamente" si intende quanto espresso dalla proposizione (4.7), vale adire, che per qualsiasi Γ_Y (del tipo descritto sopra) il volume relativo dell'insieme di microstati X in Γ_Y per cui la seconda legge è violata di una quantità macroscopica, cioè di un importo proporzionale a N , durante un periodo di tempo fissato (non più grande della età dell'universo), va a zero rapidamente (esponenzialmente) nel numero di atomi e molecole del sistema.

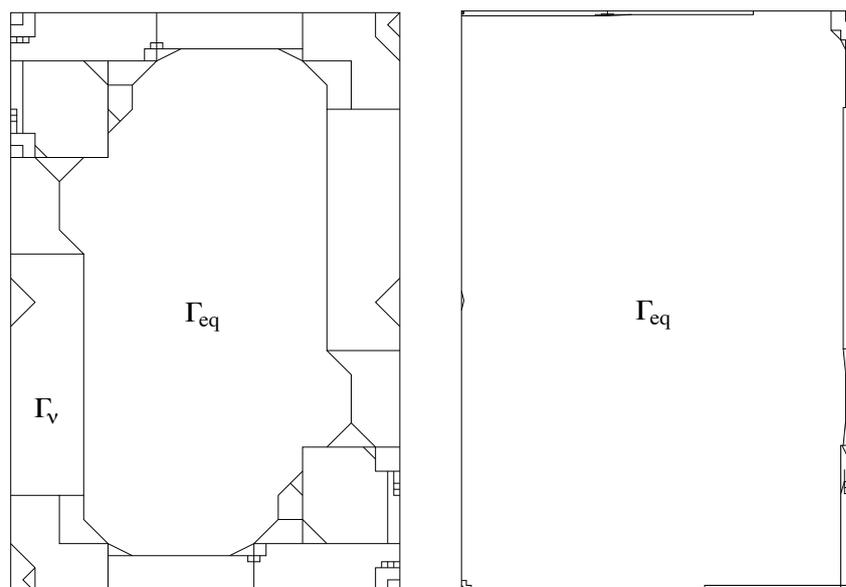


Figura 5.2: A destra: partizione dello spazio delle fasi in regioni in cui le variabili macroscopiche Y hanno lo stesso valore. La regione Γ_{eq} corrisponde ai valori di equilibrio delle variabili Y ed è molto più grande delle altre. In effetti una raffigurazione più appropriata (ma ancora molto inadeguata) è quella mostrata nella figura a sinistra. (Figure di R. Tumulka.)

5.2 Il modello di Ehrenfest

§140 Per rendere comprendere meglio il significato della formula dell'entropia di Boltzmann (5.4) — soprattutto la ragione per cui essa ha le proprietà dell'entropia termodinamica —, consideriamo un modello che Paul Ehrenfest propose precisamente per questo scopo.

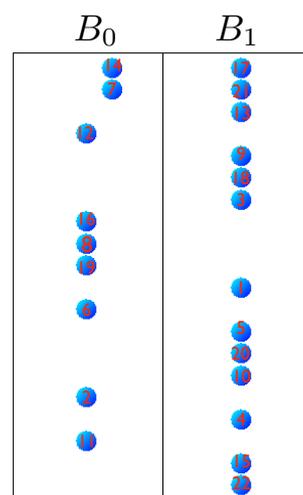
Consideriamo un "gas" di N particelle distribuite tra due scatole B_0 e B_1 . Lo stato microscopico $x \in \Gamma$ è dato da un vettore

$$x = (x_1, \dots, x_\alpha, \dots, x_N)$$

le cui componenti possono assumere solo i valori 0 e 1: $x_\alpha = 0$ significa che la particella α -esima è nella scatola B_0 , $x_\alpha = 1$ che è nella scatola B_1 . Si assume la seguente dinamica microscopica a tempo discreto e stocastica: *ad ogni unità di tempo si prende a caso una particella e la si sposta nell'altra scatola*, detto in altri termini: *tra i numeri $1, \dots, N$ se ne estrae uno a caso e si sposta la particella corrispondente a tale numero nell'altra scatola*.

§141 *Catena di Markov reversibile* Detto ancora in altri termini, il sistema forma una catena di Markov con 2^N stati le cui probabilità di transizione

$$P(x \rightarrow y) \equiv \mathbf{P}(\{X_{t+1} = y\} | \{X_t = x\})$$



sono

$$P(x \rightarrow y) = \begin{cases} \frac{1}{N} & \text{se } y \text{ differisce da } x \text{ solo per una componente} \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

ed è facile mostrare che la misura $\mu^{eq}(x) = 2^{-N}$ è invariante e che il processo è reversibile³ rispetto a μ^{eq} , cioè

$$\mu^{eq}(x)P(x \rightarrow y) = \mu^{eq}(y)P(y \rightarrow x)$$

§142 Variabile macroscopica Questo modello simula un sistema meccanico con descrizione dello stato microscopica e con misura invariante micro-canonica. Una descrizione *macroscopica* consiste nella specificazione del numero delle particelle nella scatola B_0 :

$$Y = Y_t(X) = \sum_{\alpha=1}^N X_{\alpha}(t).$$

È facile mostrare che la distribuzione stazionaria indotta per Y è:⁴

$$p^{eq}(n) = \mathbf{P}(Y = n) = 2^{-N} \binom{N}{n} = 2^{-N} \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (5.5)$$

$$\approx \frac{1}{\sqrt{\pi(N/2)}} \exp \left[-\frac{(n - (N/2))^2}{N/2} \right] \quad (5.6)$$

dove nell'ultimo passaggio si è usata l'approssimazione di Stirling⁵ per $n, N \gg 1$.

§143 Legge dei grandi numeri e fluttuazioni Si può dimostrare che per Y vale la legge dei grandi numeri, vale a dire, per ogni $\epsilon > 0$, si ha

$$\mathbf{P} \left(\left| \frac{Y}{N} - \frac{1}{2} \right| > \epsilon \right) \leq \text{cost. } e^{-NI(\epsilon)} \quad (5.7)$$

dove $I(\epsilon)$ non dipende da N ed è una funzione limitata di ϵ per ogni $\epsilon > 0$. Le fluttuazioni sono pure normali, come risulta immediatamente dalla (5.6), cioè

$$\sqrt{N} \left(\frac{Y}{N} - \frac{1}{2} \right)$$

è approssimativamente la distribuzione normale $\mathcal{N}(0, \frac{1}{2})$ per $N \gg 1$.

§144 Dinamica macroscopica Anche la dinamica macroscopica può essere studiata esattamente. Y_t è una catena di Markov con probabilità di transizione

$$\begin{cases} P(n \rightarrow n-1) = \frac{n}{N} \\ P(n \rightarrow n+1) = 1 - \frac{n}{N} \end{cases}$$

³ Una catena di Markov è reversibile se

$$\begin{aligned} \mathbf{P}(\{X_{t+1} = x\} \cap \{X_t = y\}) \\ = \mathbf{P}(\{X_{t+1} = y\} \cap \{X_t = x\}) \end{aligned}$$

⁴ Ricordiamo la distribuzione binomiale

$$P(n; p, q) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n}$$

⁵ Ricordiamo la Formula di Stirling per il fattoriale:

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}.$$

Usando questa formula, si ottiene la seguente approssimazione per la distribuzione binomiale

$$p(n) \approx \frac{1}{\sqrt{2\pi N p q}} \exp \left[-\frac{(n - N p)^2}{2N p q} \right]$$

L'equazione per le probabilità è dunque

$$p_n(t+1) = \left[\frac{n+1}{N} \right] p_{n+1}(t) + \left[1 - \frac{n-1}{N} \right] p_{n-1}(t)$$

ed è facile vedere che la probabilità $p^{eq}(n)$ data dalla (5.5) è in effetti stazionaria.

Se adesso consideriamo $Y(t)$ nella scala macroscopica e in una scala temporale lunga, possiamo mostrare che $Y(t)$ evolve in modo completamente deterministico quando $N \rightarrow \infty$. Incominciamo col calcolare come evolve il valor medio di Y :

$$\begin{aligned} \langle Y(t+1|Y(t)) \rangle &= (Y(t)+1) \left[1 - \frac{Y(t)}{N} \right] + (Y(t)-1) \frac{Y(t)}{N} \\ &= Y(t) + 1 - \frac{2Y(t)}{N} \end{aligned}$$

Da cui,

$$\langle Y(t+1) \rangle = \langle Y(t) \rangle + 1 - \frac{2\langle Y(t) \rangle}{N}.$$

Per tempi $t \gg 1$ possiamo passare all'approssimazione continua e trattare t come una variabile continua. Allora

$$\frac{\langle Y(t+1) \rangle - \langle Y(t) \rangle}{1} = 1 - \frac{2\langle Y(t) \rangle}{N},$$

ovvero

$$\frac{d\langle Y(t) \rangle}{dt} = 1 - \frac{2\langle Y(t) \rangle}{N},$$

la cui soluzione è

$$\langle Y(t) \rangle = \frac{N}{2} + \left[\langle Y(0) \rangle - \frac{N}{2} \right] e^{-2t/N}$$

Questa espressione mostra che per scala temporale lunga si deve intendere una scala in cui i tempi sono di ordine $1/N$. Poiché nel limite $N \gg 1$, Y esplose conviene anche passare alla sua densità dividendola per N . Consideriamo allora la variabile macroscopica così riscalata

$$f(t) = \frac{1}{N} Y(Nt)$$

il cui valor medio evolve secondo la legge

$$\langle f(t) \rangle = \frac{1}{2} + \left[\langle f(0) \rangle - \frac{1}{2} \right] e^{-2t}$$

Consideriamo adesso la varianza di $f(t)$:

$$v(t) = \langle f(t)^2 \rangle - \langle f(t) \rangle^2.$$

Un esercizio molto utile da svolgere a casa, procedendo come si è fatto per il valor medio, mostrare che

$$v(t) = v(0)e^{-4t}$$

Poiché la varianza iniziale è al più di ordine $1/N$, si vede che per $N \gg 1$, la variabile $f(t)$ resterà vicinissima al suo valor medio se inizialmente lo era. Vediamo quindi che, con grandissima precisione, $f(t)$ evolve in maniera deterministica secondo la l'equazione "tipo Boltzmann"

$$\frac{df}{dt} = 1 - 2f. \quad (5.8)$$

§145 Entropia Consideriamo adesso l'entropia

$$S(Y) = k \log |\{Y = Nf\}| = k \log \binom{N}{Y}$$

Usando l'approssimazione di Stirling $\log n! \approx n \log n - n$ si ottiene

$$\begin{aligned} \log \binom{N}{Y} &= \log \frac{N!}{Y!(N-Y)!} \\ &= \log N! - \log Y! - \log(N-Y)! \\ &\approx N \log N - N - Y \log Y + Y - (N-Y) \log(N-Y) + N - Y \\ &= N \log N - Y \log Y - (N-Y) \log(N-Y) \end{aligned}$$

All'equilibrio $Y = N/2$

$$\begin{aligned} S^{eq} &= N \log N - \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} - \frac{N}{2} \log \frac{N}{2} \\ &= N \log N - N(\log N - \log 2) \\ &= N \log 2 = \log 2^N \end{aligned}$$

Un fatto notevole! E sul cui significato ritorneremo in seguito!

5.3 Caratterizzazione dello stato di equilibrio

§146 Rendiamo adesso più concrete le considerazioni fatte in **§137** e mostriamo come si caratterizza lo stato di equilibrio termodinamico di un gas di N particelle identiche contenuto in un recipiente di volume V facendo riferimento, per semplicità, solo alla variabile macroscopica *densità delle particelle* che, in equilibrio termodinamico ha il valore costante N/V uniformemente in tutto il recipiente.

La descrizione a grana grossa del sistema è la seguente. Supponiamo che il volume sia diviso in un numero J di cellette Δ_α di volume $|\Delta_\alpha|$ (si veda la figura 5.1). Ci si riferirà alle cellette come celletta numero 1, celletta numero 2, e così via. Le differenti possibili configurazioni del gas possono essere classificate secondo il numero di particelle che cadono dentro le differenti cellette. Affinché in ogni celletta valga l'equilibrio locale, assumeremo che

$$N \gg J \gg 1.$$

La descrizione macroscopica del gas è dunque in termini del vettore

$$Y = (N_1, \dots, N_J)$$

le cui componenti sono soggette alla condizione

$$\sum_{\alpha=1}^J N_\alpha = N \quad (5.9)$$

Poiché lo stato macroscopico è funzione dello stato microscopico, al variare dei valori assunti dalle componenti del vettore Y , si ha una partizione dello spazio delle fasi in regioni Γ_{N_1, \dots, N_J} disgiunte (si veda la figura 5.2). Per analizzare meglio la situazione, adottiamo la finzione di descrivere lo stato microscopico X solo in termini delle configurazioni $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N$ delle particelle, rimandando la trattazione completa alla sezione 5.5.

Essendo le particelle identiche, il volume della regione Γ_{N_1, \dots, N_J} nello spazio delle fasi corrispondente ai valori N_1, \dots, N_J è

$$|\Gamma_{N_1, \dots, N_J}| = \left(\frac{|\Delta_1|}{N_1!} \right) \cdots \left(\frac{|\Delta_J|}{N_J!} \right) \quad (5.10)$$

dove non distinguiamo tra le configurazioni in cui le etichette delle particelle etichette sono scambiate.

Abbiamo assunto che $N \gg J \gg 1$; adesso assumiamo che anche $N_1, \dots, N_J \gg 1$. Allora possiamo applicare l'approssimazione di Stirling

$$N_\alpha! \approx N_\alpha^{N_\alpha} e^{-N_\alpha}$$

e ottenere

$$\begin{aligned} |\Gamma_{N_1, \dots, N_J}| &\approx (|\Delta_1| N_1^{-N_1} e^{N_1}) \cdots (|\Delta_J| N_J^{-N_J} e^{N_J}) \\ &= \left(e^{-N_1 \log \frac{N_1}{|\Delta_1|}} \right) \cdots \left(e^{-N_J \log \frac{N_J}{|\Delta_J|}} \right) e^{\sum_\alpha N_\alpha} \\ &= e^{-\sum_\alpha N_\alpha \log \frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|}} e^N \end{aligned}$$

Dunque

$$|\Gamma_{N_1, \dots, N_J}| \approx e^{-H} e^N \quad (5.11)$$

dove

$$H = H(N_1, \dots, N_J) = \sum_\alpha \left(\frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \log \frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \right) |\Delta_\alpha| \quad (5.12)$$

è la famosa *funzione* H di Boltzmann. L'entropia di Boltzmann è

$$S_B(Y) = k \log |\Gamma_Y| \approx -k \left\{ \sum_\alpha \left(\frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \log \frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \right) |\Delta_\alpha| - N \right\}. \quad (5.13)$$

§147 Per esaminare il modo in cui il volume $|\Gamma_{N_1, \dots, N_J}|$ varia per differenti valori delle configurazioni delle particelle è sufficiente studiare le variazioni di $H = H(N_1, \dots, N_J)$ dato dall'eq. (5.12). A tal fine è utile riguardare le variabili N_1, \dots, N_J non più come interi, ma come variabili continue soggette alla condizione (5.9). È inoltre conveniente passare al limite continuo introducendo una densità continua a grana grossa $n = n(\mathbf{r})$ tale che

$$N_\alpha = \int_{\Delta_\alpha} n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}.$$

per cui il lato destro della (5.12) diventa

$$\sum_\alpha \left(\frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \log \frac{N_\alpha}{|\Delta_\alpha|} \right) |\Delta_\alpha| \approx \int_V n(\mathbf{r}) \log n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r},$$

Allora, in questo limite, H è il seguente funzionale di $n = n(\mathbf{r})$

$$H[n] = \int_V n(\mathbf{r}) \log n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (5.14)$$

e il vincolo (5.9) diventa

$$\int_V n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = N \quad (5.15)$$

Per prima cosa cerchiamo i valori di massimo o di minimo di $H[n]$.

Per variazione delle equazioni (5.14) e (5.15),

$$\delta H[n] = \int_V [\log n(\mathbf{r}) + 1] \delta n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (5.16)$$

$$\int_V \delta n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0 \quad (5.17)$$

Inserendo la seconda equazione nella prima, si ottiene

$$\delta H[n] = \int_V \log n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (5.18)$$

I valori di $n = n(\mathbf{r})$ per cui $H[n]$ ha un valore stazionario saranno quelli per cui $\delta H[n]$ si annulla. Poichè le variazioni $\delta n(\mathbf{r})$ sono arbitrarie, l'annullamento di $\delta H[n]$ richiede quindi che $\log n(\mathbf{r})$ nell'equazione (5.18) sia costante e quindi che sia costante $n(\mathbf{r})$. Perciò c'è una sola funzione densità n per cui $H[n]$ è stazionaria ed è data da

$$n = n^{eq} = \frac{N}{V} \quad (5.19)$$

§148 Esaminiamo adesso come $H[n]$ varia per valori di $n(\mathbf{r})$ vicini al valore di equilibrio, che scriveremo come

$$n(\mathbf{r}) = n^{eq} + \delta n(\mathbf{r})$$

dove $\delta n(\mathbf{r})$ è piccolo rispetto a n^{eq} e tale che

$$\int_V \delta n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = 0$$

Per questa distribuzione delle particelle nelle differenti celle, dall'equazione (5.12), troviamo per il valore di H

$$H[n^{eq} + \delta n] = \int_V [n^{eq} + \delta n(\mathbf{r})] \log [n^{eq} + \delta n(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (5.20)$$

Se riscriviamo la funzione integranda nell'integrale sopra (omettendo per brevità la dipendenza da \mathbf{r}) come

$$n^{eq} \left[1 + \frac{\delta n}{n^{eq}} \right] \log n^{eq} + n^{eq} \left[1 + \frac{\delta n}{n^{eq}} \right] \left[\log \left(1 + \frac{\delta n}{n^{eq}} \right) \right]$$

vediamo che

$$H[n^{eq} + \delta n] = H^{eq} + \delta H,$$

dove

$$H^{eq} = H[n^{eq}] = \int_V n^{eq} \log n^{eq} d^3\mathbf{r} = V \frac{N}{V} \log \frac{N}{V} = N \log \frac{N}{V}$$

e

$$\delta H = n^{eq} \int_V \left[1 + \frac{\delta n}{n^{eq}} \right] \left[\log \left(1 + \frac{\delta n}{n^{eq}} \right) \right] d^3\mathbf{r}$$

Usando lo sviluppo di Taylor

$$(1+x) \log(1+x) = x + \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{6}x^3 + \dots,$$

otteniamo

$$\delta H = \frac{n^{eq}}{2} \int_V \left(\frac{\delta n}{n^{eq}} \right)^2 d^3\mathbf{r} - \frac{n^{eq}}{6} \int_V \left(\frac{\delta n}{n^{eq}} \right)^3 d^3\mathbf{r} + \dots$$

Da questo è chiaro che, per $\delta n = 0$, δH si annulla e H assume il valore di equilibrio H^{eq} , mentre per per piccoli scostamenti δn dall'equilibrio la funzione δH è invariabilmente positiva. Perciò il valore stazionario che è stato trovato per H è un minimo. Inoltre, essendo n^{eq} il solo valore stazionario di H, ne segue che H aumenta costantemente man mano che ci si allontana dal valore di equilibrio, con δH ovunque positiva eccetto che nel suo valore di minimo.

Nello sviluppo di Taylor il rapporto di ciascun termine con quello precedente è di ordine

$$\frac{\delta n}{n^{eq}} = \frac{\delta n V}{N}$$

che è piccolo fin tanto che $\delta n \ll n^{eq} = N/V$. Perciò per piccoli valori di δn , la correzione è rappresentata dal primo termine dello sviluppo di Taylor. Tuttavia, quando δn diventa confrontabile con n^{eq} , tutti i termini sono dello stesso ordine di grandezza di n^{eq} , per

cui δH diventa dello stesso ordine di grandezza di n^{eq} ed è quindi molto grande. In questo caso, il rapporto tra il volume nello spazio delle corrispondente ad uno stato con $n = n^{eq} + \delta n$ e il volume corrispondente al valore di equilibrio, dalla (5.11) è

$$\frac{|\Gamma_{n+\delta n}|}{|\Gamma_{n^{eq}}|} \approx e^{-\delta H} \quad (5.21)$$

Se si considera quindi uno stato di non equilibrio, cioè uno stato per cui δn è confrontabile con $n^{eq} = N/V$, il volume occupato da tale stato nello spazio delle fasi è una frazione esponenzialmente piccola nel numero di particelle rispetto al volume occupato dallo stato di equilibrio.

§149 Le conclusioni a cui siamo giunti, forniscono ulteriore supporto a quanto detto nelle prime pagine di questo capitolo ed espresso dalle figure 5.2. Ne traiamo dunque la seguente morale generale.

(A) Lo spazio delle fasi Γ (o il guscio di energia costante per un sistema isolato) è ripartito in insiemi mutualmente disgiunti

$$\Gamma = \bigcup_{\alpha} \Gamma_{\alpha}.$$

e i punti di fase dentro ciascun Γ_{α} hanno le stesse caratteristiche macroscopiche.

(B) Uno degli insiemi della partizione corrisponde all'equilibrio termodinamico Γ^{eq} e la sua misura è quasi uguale alla misura dell'intero spazio, nel senso che

$$\mu(\Gamma \setminus \Gamma^{eq}) = O(e^{-N}),$$

dove N è il numero di costituenti elementari del sistema.

5.4 Teorema H per sistemi in equilibrio locale

§150 Come già sottolineato in §139 e nella discussione del modello di Ehrenfest, ci si aspetta che, data la disparità di dimensioni di Γ_Y per diversi Y , l'evoluzione temporale del macrostato sarà tale che $|\Gamma_Y(X_t)|$, e quindi $S_B(X_t)$, tipicamente aumenta, in accordo con la seconda legge della termodinamica. Se vale l'approssimazione di equilibrio termodinamico locale, questo fatto può essere facilmente dimostrato.

Consideriamo il caso in cui Y_t soddisfa una evoluzione deterministica autonoma, ad esempio l'equazione di diffusione per $Y = n(\mathbf{r})$. Ciò significa che se tale evoluzione porta

$$Y_{t_1} \rightarrow Y_{t_2},$$

allora la dinamica microscopica ϕ_t porta $\Gamma_{Y_{t_1}}$ dentro $\Gamma_{Y_{t_2}}$, ovvero

$$\phi_{t_2-t_1}(\Gamma_{M_{t_1}}) \subseteq \Gamma_{M_{t_2}},$$

con errore trascurabile. Ora, il fatto che il volume dello spazio delle fasi è conservato dal flusso hamiltoniano implica che $|\Gamma_{M_{t_1}}| \leq |\Gamma_{M_{t_2}}|$ e quindi dalla definizione di entropia di Boltzmann che

$$S_B(Y_{t_2}) \geq S_B(Y_{t_1})$$

per $t_2 \geq t_1$. Abbiamo così ricavato un *teorema-H* per qualsiasi evoluzione deterministica delle macro-variabili derivanti dalla dinamica microscopica. La forma esplicita per il tasso di variazione di $S_B(M_t)$ (inclusa la positività in senso stretto) dipende dalla dettagliata equazione di evoluzione macroscopica. Il fatto che $\Gamma_{Y_{eq}}$ sostanzialmente coincide per grandi N con tutta superficie di energia $\mathcal{E}(X) = E$ spiega anche l'evoluzione verso l'equilibrio, e la persistenza in tale condizione, per un sistema macroscopico isolato.

L'emergere di un definito comportamento asimmetrico nel tempo nell'evoluzione temporale dei sistemi macroscopici, nonostante la totale assenza di tale asimmetria nelle dinamiche microscopiche, rappresenta pertanto una conseguenza della grande disparità tra il microscopico e il macroscopico, insieme con il fatto (o la molto ragionevole supposizione) che ciò che osserviamo in natura è un comportamento tipico, corrispondente condizioni iniziali tipiche.

5.5 Oltre l'equilibrio locale: gas diluiti

§151 Per ottenere informazioni quantitative utili dalla seconda legge per sistemi che non sono in equilibrio termodinamico locale si devono trovare adeguate macro-variabili Y per il sistema in esame, ad esempio quelle che *soddisfano un sistema autonomo di equazioni di evoluzione temporale, e per le quali si può calcolare $S(Y)$* . Un esempio paradigmatico in cui questo è stato ottenuto è il caso di un gas diluito.

Seguendo Boltzmann, perfezioniamo la descrizione di Y considerata nella sezione 5.3 per un sistema di N particelle identiche in un recipiente V . Questo è fatto notando che il microstato $X = \{\mathbf{q}_i, \mathbf{v}_i\}$, $i = 1, \dots, N$ può essere considerato come un insieme di N punti nello spazio a sei dimensioni, detto μ -spazio, in qualche modo analogo a posizioni $\{\mathbf{q}_i\}$ in $V \subset \mathbb{R}^3$. Possiamo quindi suddividere questo μ -spazio in \tilde{J} cellette $\tilde{\Delta}_\alpha$, centrate in $(\mathbf{r}_\alpha, \mathbf{v}_\alpha)$, di volume $|\tilde{\Delta}_\alpha|$. Un macrostato \tilde{Y} è quindi specificato dal numero (a grana grossa) di particelle in ogni $\tilde{\Delta}_\alpha$,

$$\tilde{Y} = (N_1, \dots, N_{\tilde{J}}), \quad 1 \ll \tilde{J} \ll N. \quad (5.22)$$

Per gas diluiti si possono trascurare, per configurazioni tipiche, l'esistenza di interazioni tra le particelle, sebbene esse giocano naturalmente ancora un ruolo nella dinamica descritta da una successione di collisioni tra coppie di particelle. Sotto queste condizioni l'energia a grana grossa del sistema in stato di \tilde{Y} è data da

$$\frac{1}{2}m \sum_{\alpha} N_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}^2 = E \quad (5.23)$$

$$\sum N_{\alpha} = N \quad (5.24)$$

Non abbiamo dunque bisogno di specificare l'energia separatamente e il volume dello spazio delle fasi associato ad un \tilde{Y} si calcola prontamente come nella sezione precedente

$$|\Gamma_{\tilde{Y}}| = \left(\frac{\tilde{\Delta}_1}{N_1!} \right) \cdots \left(\frac{\tilde{\Delta}_N}{N_N!} \right). \quad (5.25)$$

Per N abbastanza grande e per una scelta giudiziosa di $\{\tilde{\Delta}_{\alpha}\}$ si può, per la quasi totalità dei microstati X usare nuovamente la formula di Stirling e ottenere per l'entropia di Boltzmann

$$S(\tilde{Y}) = k \log |\Gamma_{\tilde{Y}}| \approx -k \left\{ \sum_{\alpha} \left(\frac{N_{\alpha}}{|\tilde{\Delta}_{\alpha}|} \log \frac{N_{\alpha}}{|\tilde{\Delta}_{\alpha}|} \right) |\tilde{\Delta}_{\alpha}| - N \right\}. \quad (5.26)$$

Utilizzando \tilde{Y} possiamo associare con un tipico microstato X una densità a grana grossa $f_X \sim N_{\alpha}/|\tilde{\Delta}_{\alpha}|$ nello spazio μ , cioè tale che

$$N_{\alpha} = \int_{\tilde{\Delta}_{\alpha}} d^3\mathbf{x} d^3\mathbf{v} f_X(\mathbf{x}, \mathbf{v})$$

L'eq. (5.26) mostra poi che, a meno di una costante (che dipende da N), l'entropia di Boltzmann $S_B(X)$ è data dalla funzione \mathcal{H} di Boltzmann cambiata di segno,

$$S_{\text{gas}}(f) = -k \int_V d^3\mathbf{x} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \log f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) \quad (5.27)$$

dove $f = f_X$. (Omettiamo il pedice X a meno che non vogliamo sottolineare che f è associata ad un determinato microstato X .) Procedendo come nella sezione 5.3 (eventualmente usando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange), si ottiene che il massimo di $S_{\text{gas}}(f)$ su tutte le f che soddisfano le condizioni,

$$\int_V d^3\mathbf{x} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = N \quad (18)$$

$$\int_V d^3\mathbf{x} \int_{\mathbb{R}^3} d^3\mathbf{v} \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = E \quad (19)$$

è dato dalla distribuzione di equilibrio

$$f_{eq} = \frac{N}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT} \right\} \quad (5.28)$$

dove

$$kT = \frac{2}{3} \frac{E}{N}.$$

f_{eq} coincide naturalmente con la densità $f_X(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ ottenuta per un microstato tipico X sulla superficie di energia $\mathcal{E}(X) = E$ quando N è macroscopico (con deviazioni che vanno a zero per $N \rightarrow \infty$).

§152 Quando $f \neq f_{eq}$ allora f , e di conseguenza $S_{\text{gas}}(f)$, cambierà nel corso del tempo. La versione microscopica della seconda legge, ora dice che il tipico microstato $X \in \Gamma_{\tilde{Y}}$ al tempo iniziale $t = 0$, avrà un macrostato $\tilde{Y}_t = \tilde{Y}(X_t)$ con la proprietà che

$$S_B(\tilde{Y}(X_t)) \geq S_B(\tilde{Y}(X_{t'})),$$

per $t \geq t'$. Ciò significa che $f_{X_t}(\mathbf{x}, \mathbf{v}) = f_t(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ deve essere tale che $S_{\text{gas}}(f_t) \geq S_{\text{gas}}(f_{t'})$, per $t \geq t'$.

Questo è esattamente ciò che accade per un gas diluito per cui l'evoluzione temporale di $f_t(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ è ben descritto dall'equazione di Boltzmann

$$\frac{\partial f_t}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \bullet \nabla_{\mathbf{q}} f_t + \mathbf{F} \bullet \nabla_{\mathbf{p}} f_t = \mathcal{C}(f_t, f_t), \quad (5.29)$$

dove $\mathcal{C}(f_t, f_t)$ è un operatore integrale non-lineare (quadratico) detto *integrale di collisione*.

Come mostrato da Boltzmann nel suo famoso teorema- \mathcal{H} , dall'equazione di Boltzmann segue che

$$\frac{d}{dt} S_{\text{gas}}(f_t) \geq 0,$$

con l'uguaglianza che vale solo se $f(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ è una Maxwelliana locale $\hat{f}(\mathbf{v}; n, \mathbf{u}, T)$,

$$\hat{f} = n(\mathbf{x}) \left(\frac{m}{2\pi kT(\mathbf{x})} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m[\mathbf{v} - \mathbf{u}(\mathbf{x})]^2}{2kT(\mathbf{x})} \right\}, \quad (5.30)$$

§153 L'equazione (5.30) definisce l'equilibrio termodinamico locale per un gas diluito con i campi idrodinamici $n(\mathbf{x})$, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ e $e(\mathbf{x})$ ottenuti da f nel modo usuale

$$n(\mathbf{x}) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{v} \quad (5.31)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \frac{\int \mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}) d^3 \mathbf{v}}{n(\mathbf{x})} \quad (5.32)$$

$$kT(\mathbf{x}) = \frac{2}{3} \frac{[e(\mathbf{x}) - \frac{1}{2} m n(\mathbf{x}) \mathbf{u}^2(\mathbf{x})]}{n(\mathbf{x})} \quad (5.33)$$

Quando (5.30) è sostituita nella (5.27) otteniamo

$$S_{\text{gas}}(\hat{f}) = \int_V d^3\mathbf{x} s_{\text{gas}}(e, n) \quad (5.34)$$

con

$$s_{\text{gas}}(e, n) = k \left\{ \frac{3}{2} n \log(kT) - n(\log n - 1) \right\} + \text{Const.}, \quad (5.35)$$

che è proprio la densità di entropia di Clausius per un gas in equilibrio termodinamico locale. Dato che \hat{f} non è stazionaria a meno che n, e e \mathbf{u} siano uniformi nell'intero recipiente, cioè $\hat{f} = f_{eq}$, ci si aspetta (e in parte è stato dimostrato) che a partire da una distribuzione iniziale $f_0(\mathbf{x}, \mathbf{v})$, che può essere lontana da una Maxwelliana locale, $f_t(\mathbf{x}, \mathbf{v})$ si "avvicinerà" rapidamente ad una f , che è vicina a $\hat{f}(\mathbf{v}; n, \mathbf{u}, T)$ e starà vicina ad essa, mentre le variabili locali n, \mathbf{u} e e variano su una scala temporale più lenta. Come i gradienti diventano più piccoli, questa evoluzione sarà idrodinamica, cioè i campi n, \mathbf{u}, e evolveranno secondo le equazioni di Navier-Stokes, che poi porteranno il gas all'equilibrio termodinamico, con $S^{\text{eq.loc.}}$ che aumenta nel corso del tempo.

Si noti che f soddisfa le condizioni per le macro-variabili discusse all'inizio di questa sezione in modo che $S_{\text{gas}}(f)$ è davvero un funzionale di entropia utile. La non diminuzione di $S_{\text{gas}}(f_t)$ per una soluzione f_t dell'equazione di Boltzmann è, come già osservato, una conseguenza dell'interpretazione di Boltzmann della seconda legge.

§154 *Confronto tra le dinamica microscopica e macroscopica* La figura 5.4 illustra come si possa facilmente equivocare e pensare che l'equilibrio sia uno stato speciale e siano "molti" gli stati di non equilibrio (figura a destra); l'equivoco è chiarito dalla figura a sinistra e dalla seguente citazione di Boltzmann (anche se egli usa lo stesso termine "distribuzione" per denotare nozioni differenti).

Non si deve dimenticare che la distribuzione di Maxwell non è uno stato in cui ciascuna molecola ha una posizione e una velocità definite, e che è quindi raggiunto quando le posizioni e le velocità di ciascuna molecola si avvicinano asintoticamente a questi valori definiti. ... Non è in alcun modo una speciale distribuzione singolare da contrastare con un'infinità di altre distribuzioni non maxelliane; piuttosto, è caratterizzata dal fatto che la maggior parte delle possibili distribuzioni di velocità hanno le proprietà caratteristiche della distribuzione di Maxwell, e in confronto a queste ce n'è solo un numero relativamente piccolo di distribuzioni possibili che deviano in maniera significativa da quella di Maxwell.

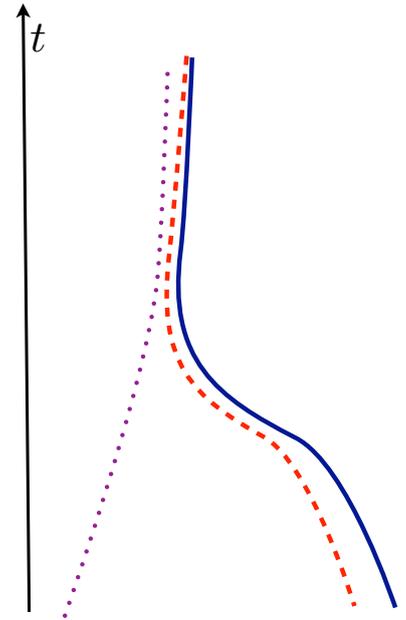


Figura 5.3: Linea solida in blu: evoluzione esatta microscopica di f (equazioni di Newton); linea tratteggiata in rosso: evoluzione di Boltzmann di f ; linea punteggiata in viola: evoluzione della maxwelliana locale.

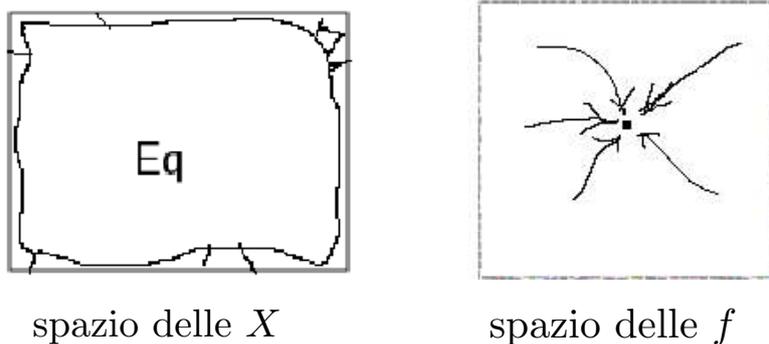


Figura 5.4: Confronto tra le diverse rappresentazioni dello stato di equilibrio: quella microscopica e dunque fondamentale (a sinistra) e quella macroscopica non fondamentale (a destra).

5.6 *Fraintendimenti e critiche*

§155 A partire dal 1872, anno della pubblicazione del primo lavoro di grande respiro di Boltzmann sulla spiegazione meccanica dell'irreversibilità, varie critiche sono state mosse alla sua analisi. È in qualche modo sorprendente che le critiche del passato e del presente sovente non entrino nel merito dell'analisi, andando, per così dire, alla ricerca dell'eventuale errore tecnico, ma si limitino ad affermare che in qualche modo, da qualche parte, Boltzmann ha commesso un errore. In effetti, chi entrò nel merito di alcune difficoltà dell'articolo del 1872 fu lo stesso Boltzmann, che, abbandonando alcune condizioni restrittive della formulazione originaria, negli anni successivi elaborò lo schema generale per la spiegazione dei processi naturali irreversibili sulla base di leggi microscopiche reversibili i cui tratti generali abbiamo presentato in questo capitolo.

§156 Un'obiezione ricorrente è la seguente: poiché i processi naturali sono irreversibili, il processo che si ottiene per inversione del tempo non si realizza in natura; quindi c'è una contraddizione tra il carattere reversibile delle leggi microscopiche e quello irreversibile dei fenomeni naturali.

È un'ironia del destino che questa obiezione fu per la prima volta sollevata da Loschmidt, amico fidato e mentore di Boltzmann. Ma la critica fu sposata anche da altri eminenti fisici e filosofi contemporanei di Boltzmann come Ernst Mach e Wilhelm Ostwald. A queste critiche Boltzmann rispose puntualmente, come risulta dal seguente citazione di Boltzmann:

Dal fatto che le equazioni differenziali della meccanica sono lasciate invariate da un cambiamento del segno del tempo, Herr Ostwald conclude che la visione meccanica del mondo non può spiegare perché i processi naturali si svolgono preferenzialmente in una definita dire-

zione temporale. Mi sembra invece che questo punto di vista trascuri che gli eventi meccanici sono determinati non solo da equazioni differenziali, ma anche da condizioni iniziali. In diretto contrasto con Herr Ostwald, ho chiamato una delle più brillanti conferme della visione meccanica della Natura il fatto che questa fornisca una straordinariamente buona descrizione della dissipazione dell'energia, a patto che si assuma che il mondo incominciò in uno stato iniziale soddisfacente certe condizioni iniziali.

In altre parole, la fallacia dell'obiezione nasce da un fraintendimento del ruolo delle leggi fisiche nella spiegazione di ciò che accade nel mondo. Le leggi fisiche non ci dicono che cosa c'è nel mondo e come evolve, ma sono *sempre* del tipo: «date certe *condizioni iniziali* succede questo e questo».

In effetti, le leggi della fisica sono compatibili con una moltitudine di fatti possibili, ad esempio sono compatibili con una storia del mondo senza la Terra o il Sole o un mondo in cui nessuna molecola di DNA si è mai formata. C'è una quantità sterminata di processi fisici possibili che non si realizzano nell'universo in cui viviamo, e non si vede quindi perché ci debba essere una contraddizione tra il fatto che certi processi non si realizzano e il carattere reversibile delle leggi. Non c'è nessuna contraddizione, e il fatto risulta ovvio se si tiene presente che *qualunque* spiegazione di fatti che accadono nel mondo si basa su *leggi fisiche e condizioni iniziali*. A questo riguardo, è anche utile ricordare che non c'è nessuna ragione per la quale un dato processo, corrispondente ad una data condizione iniziale, abbia la simmetria delle leggi che lo governano; se così fosse, poiché le leggi della fisica sono invarianti per rotazioni, dovremmo essere tutti delle sfere.

§157 Un'altra critica, quella di Zermelo, ebbe una certa risonanza anche grazie a Poincaré, che la diffuse e la sostenne presso matematici e fisici. Zermelo, indicò un'altra ragione per l'esistenza di soluzioni anti-termodinamiche: il teorema di ricorrenza di Poincaré, secondo cui la schiacciante maggioranza delle condizioni iniziali corrispondenti al macrostato iniziale ritorneranno prima o poi al macrostato di partenza. Zermelo argomentò che poiché il comportamento anti-termodinamico è tanto consistente con le leggi microscopiche quanto quello quello termodinamico, *nessuno* dei due può essere spiegato da queste leggi.

Secondo Prigogine, Boltzmann fu obbligato a concludere che l'irreversibilità postulata dalla termodinamica era incompatibile con le leggi reversibili della dinamica, una cosa che Boltzmann non si sognò mai di fare, come risulta chiaramente dalla sua risposta ad Ostwald. A questo riguardo è utile citare un passo della risposta di Boltzmann a Zermelo:

Ho ... enfatizzato che dal punto di vista molecolare la seconda legge della termodinamica è meramente una legge statistica. L'articolo di Zermelo mostra che i miei scritti sono stati fraintesi; ... il teorema di Poincaré, che Zermelo spiega all'inizio del suo articolo, è chiaramente corretto, ma la sua applicazione alla teoria del calore non lo è. ... Perciò, quando Zermelo conclude dal fatto teorico che i [macro]stati iniziali del gas si ripresenteranno in futuro — senza avere calcolato quanto tempo questo richieda— che le ipotesi della teoria dei gas devono essere respinte oppure cambiate in maniera fondamentale, egli è come il giocatore di dadi che ha calcolato che la probabilità di una successione di cento 1 non è zero, e allora conclude che il dado deve essere truccato perché non ha ancora osservato tale successione!

La risposta di Boltzmann a Zermelo riecheggia le parole di Galileo: «Gli errori dunque non consistono né nell'astratto né nel concreto, né nella geometria o nella fisica, ma nel calcolatore, che non sa fare i conti giusti.» Boltzmann calcolò il tempo medio necessario al ritorno nel macrostato di partenza e trovò un valore dell'ordine di $10^{10^{23}}$; il lettore può facilmente rendersi conto che non è necessario specificare l'unità di misura, secondi, micro-secondi o anni, tanto non fa differenza. La spaventosa lunghezza di questo tempo è conseguenza dell'enorme numero di atomi che compongono un sistema macroscopico e questo tempo è di innumerevoli ordini di grandezza superiore all'età dell'Universo. Non c'è quindi contraddizione tra il teorema di Poincaré e la spiegazione dell'irreversibilità fornita da Boltzmann, c'è semplicemente una totale disparità di scale temporali: da un lato le scale temporali rilevanti dei fenomeni irreversibili del mondo che ci circonda e a cui la spiegazione di Boltzmann si applica, dall'altro la scala irrilevante del tempo di ritorno di Poincaré.

§158 Il riferimento di Boltzmann al carattere statistico della seconda legge della termodinamica consiste in ciò che abbiamo messo in evidenza nel corso del capitolo: esistono eccezioni al corretto comportamento termodinamico a cui corrisponde una diminuzione dell'entropia dell'universo, ma queste eccezioni sono straordinariamente rare ed esigue, molto più rare della successione di cento 1 a cui Boltzmann fa riferimento. In effetti, gli argomenti di Loschmidt e Zermelo non fanno altro che mostrare che tale insieme di cattive condizioni iniziali *deve* esistere.

§159 Infine, per quel che riguarda il ruolo delle condizioni iniziali, c'è un'osservazione da fare, che va nella direzione opposta delle obiezioni a cui abbiamo accennato sopra. Una volta capito che *qualunque* spiegazione si deve basare su leggi universali e condizioni iniziali, il vero problema è che sono troppe le cose che possono essere spiegate in termini di appropriate condizioni iniziali. Ad esempio, il fatto che

una scimmia, battendo a caso sulla tastiera di un computer, possa riscrivere tutta la *Divina Commedia* di Dante, potrebbe essere spiegato in termini di condizioni iniziali appropriate. Ma questo ricorso innaturale alle condizioni iniziali non è presente nella spiegazione fornita da Boltzmann: è la *schiacciante maggioranza* — e non una minoranza esigua o speciale — dei microstati associati al macrostato iniziale ad evolvere nella maniera termodinamica corretta.

5.7 *L'ergodicità non è né necessaria né sufficiente*

§160 Sovente si è ritenuto che il teorema ergodico fosse essenziale per giustificare il principio elementare della meccanica statistica secondo cui per un sistema isolato il valor medio di una variabile fisica è calcolato usando la misura micro-canonica μ :

$$\langle f \rangle = \int f(x) d\mu.$$

Di solito si dà la seguente motivazione: quando si misura una variabile macroscopica $Y = f(X)$ la misura sperimentale non è istantanea; se l'esperimento incomincia al tempo $t = 0$ e si completa al tempo $t = T$, ciò che l'esperimento misura è in effetti la media temporale

$$\frac{1}{T} \int_0^T f(X_t) dt,$$

dove T è un tempo macroscopico determinato dal tempo di risposta dell'apparato di misura (si pensi alla misura della temperatura corporea con i vecchi termometri a mercurio che richiedeva diversi minuti per essere effettuata). Si tratta quindi di un tempo che su scala microscopica è spaventosamente lungo, e quindi tale, secondo la normale consuetudine, da essere idealizzato matematicamente dalla procedura di limite $T \rightarrow \infty$.

Sembrerebbe quindi che l'ergodicità sia davvero importante, perché garantirebbe la corrispondenza tra la media microcanonica della variabile macroscopica e la sua media temporale, che è ciò che è accessibile sperimentalmente. E se l'argomento fosse corretto l'ergodicità sarebbe quindi fondamentale per giustificare le basi della meccanica statistica dell'equilibrio.

Tuttavia, sebbene l'ergodicità sia ritenuta una proprietà generica dei sistemi dinamici, la sua dimostrazione per sistemi dinamici complessi è tuttora un problema aperto. Quindi, se davvero l'ergodicità fosse essenziale, ci troveremo di fronte al problema di non disporre al momento di una comprensione certa delle basi della meccanica statistica. Si tratterebbe dunque di una critica indiretta alla spiegazione fornita da Boltzmann, sebbene più sottile di quelle che abbiamo discusso nella sezione precedente.

§161 L'argomento a supporto dell'ergodicità sopra riportato ha una certa forza, ma, come per l'obiezione di Zermelo, ci troviamo di nuovo di fronte a un caso in cui gli errori sono «nel calcolatore, che non sa fare i conti giusti». E l'errore di calcolo, come nel caso di Zermelo, sta nella completa discrepanza delle scale temporali in gioco. Il tempo T necessario perché si realizzi l'uguaglianza tra la media temporale e la media microcanonica è il tempo richiesto per esplorare una larga porzione dello spazio delle fasi, cioè un tempo il cui ordine di grandezza è lo stesso del tempo di ritorno di Poincaré. Per un sistema macroscopico dunque $T \sim 10^{10^{23}}$ (e di nuovo non è necessario specificare l'unità di misura), un tempo di molti ordini grandezza più lungo dell'età dell'universo, e quindi tale da non poter avere alcun rapporto con il tempo di risposta di un apparato! Quindi l'ipotesi ergodica *non è sufficiente* per giustificare perché il valore di equilibrio di una variabile macroscopica sia dato dalla sua media microcanonica.

D'altro canto, una riflessione più attenta mostra che tale ipotesi *non sia neanche necessaria*. Il punto cruciale dell'analisi di Boltzmann sta nel fatto che data l'energia di un sistema, la schiacciante maggioranza dei punti nello spazio delle fasi sulla ipersuperficie di energia costante sono microstati di equilibrio e, in quanto tali, sono macroscopicamente simili tra loro. Questo significa che fin tanto che il microstato permane nel macrostato di equilibrio, i dettagli dell'evoluzione temporale sono ininfluenti, e una variabile macroscopica, nel corso della sua evoluzione temporale resta tipicamente costante, a meno di piccole fluttuazioni che sono trascurabili su scala macroscopica. Quindi per quel che riguarda le previsioni della meccanica statistica, i valori delle quantità fisiche macroscopicamente rilevanti — le variabili macroscopiche — sono costanti sulla superficie di energia costante, e la loro media microcanonica ne riproduce il loro valore costante. Non solo, sono stabili rispetto alle medie temporali che sono necessariamente coinvolte quando queste quantità vengono sperimentalmente misurate.

6

Meccanica statistica dell'equilibrio

Indice

| | | |
|-----|---|-----|
| 6.1 | <i>Entropia di equilibrio e insieme microcanonico</i> | 107 |
| 6.2 | <i>Funzione di partizione e insieme canonico</i> | 109 |
| 6.3 | <i>Funzione di partizione configurazionale</i> | 113 |
| 6.4 | <i>La distribuzione canonica</i> | 114 |
| 6.5 | <i>Limite termodinamico</i> | 117 |
| 6.6 | <i>Insiemi generalizzati e insieme gran canonico</i> | 118 |
| 6.7 | <i>Funzioni di correlazione</i> | 121 |
| 6.8 | <i>Sistemi magnetici e modelli reticolari</i> | 128 |
| 6.9 | <i>Modelli unidimensionali</i> | 132 |
| | APPENDICE | 137 |
| 6.A | <i>Nozioni di analisi asintotica</i> | 137 |

6.1 Entropia di equilibrio e insieme microcanonico

§162 L'entropia di Boltzmann del macrostato di equilibrio Γ^{eq} di un sistema isolato ad energia costante $\mathcal{E}(x) = U$ è

$$S = k \log |\Gamma^{eq}|, \quad (6.1)$$

dove $|\Gamma^{eq}|$ è il volume di Γ^{eq} . Tale volume è dato dalla sua misura microcanonica (4.30) per $E = U$, cioè $|\Gamma^{eq}| = \mu_U(\Gamma^{eq})$, dove μ_U è la misura di Liouville ristretta al guscio di energia costante U . Ma, come abbiamo visto nel precedente capitolo, il volume di Γ^{eq} è quasi uguale alla volume $\Omega(U)$ dell'intera superficie di energia costante $\Gamma_{\mathcal{E}=U}$, nel senso che $\mu_U(\Gamma_{\mathcal{E}=U} \setminus \Gamma^{eq}) = O(e^{-N})$. Allora, a meno di un errore trascurabile che tende a zero per N che tende all'infinito,

l'entropia di equilibrio di un sistema ad energia costante U è

$$S = k \log \Omega(U). \quad (6.2)$$

L'eq. (6.3) è l'equazione fondamentale della meccanica statistica dell'equilibrio: poiché $\Omega(U)$ dipende solo dalle variabili estensive energia interna U , volume V e numero di particelle N , essa determina l'entropia termodinamica di equilibrio $S = S(U, V, N)$, in funzione delle variabili estensive del sistema, cioè l'equazione fondamentale di Gibbs, secondo la terminologia introdotta in §13: da questa relazione seguono tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

Per calcolare $\Omega(U)$, usualmente chiamato *densità degli stati*, si può utilizzare l'equazione (4.40),

$$\Omega(U) = \left. \frac{d\Sigma(E)}{dE} \right|_{E=U}, \quad \Sigma(E) = \int_{\{\mathcal{E}(x) \leq E\}} dx$$

Essendo $\Sigma(E) \sim E^N$ (vedere l'esempio del gas ideale in §135) e $N \gg 1$,

$$\log \Sigma(U) \sim \log \Omega(U).$$

Ne segue che l'entropia è equivalentemente data dalla formula

$$S(U) = k \log \Sigma(U). \quad (6.3)$$

Inoltre, se è l'energia del sistema non è definita esattamente, ma è compresa in un intervallo $[U, U + \delta E]$, dove δE è piccolo su scala macroscopica, cioè $\delta E \ll U$, ma grande su scala microscopica, l'entropia di un tale macrostato $\Gamma_{U, U+\delta E}$ è

$$\begin{aligned} S(U, U + \delta E) &= k \log |\Gamma_{U, U+\delta E}| = k \log [\Sigma(U + \delta E) - \Sigma(U)] \\ &= k \log [\Omega(U) \delta E] = k \log \Omega(U) + k \log \delta E \\ &\sim S(U), \end{aligned}$$

il che ci riporta, anche in questo caso, alla formula (6.2).

§163 Limite termodinamico La formula (6.2) è intesa come formula asintotica per $N \gg 1$ e nel limite di volume grande V , mantenendo costante la densità di particelle $\rho = N/V$. Introducendo l'entropia per particella s e l'energia interna per particella u , cosicché $S = Ns$ e $U = Nu$, si perviene alla formula esatta

$$s(u) = k \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \text{cost.}}} \frac{1}{N} \log \Omega(Nu) \quad (6.4)$$

Questo limite è detto *limite termodinamico* e richiede qualche cautela (si veda la sezione 6.5).

§164 *Gas ideale di particelle identiche* Dalla formula (4.42) si ottiene

$$\Omega(U) = \left. \frac{d\Sigma(E)}{dE} \right|_{E=U} = \frac{3N}{2} c_{3N} (2m)^{3N/2} U^{(3N/2)-1} \frac{V^N}{N!} \quad (6.5)$$

Usando l'approssimazione di Stirling del fattoriale, per $N \gg 1$ si ottiene

$$S(U, V, N) = \frac{3}{2} Nk \log U + Nk \log V - Nk(\log N - 1), \quad (6.6)$$

che è proprio l'entropia di Clausius del gas ideale.

§165 *Insieme microcanonico* In generale, il valore di equilibrio di una quantità fisica $f(x)$ si determina calcolandone il suo valor medio $\langle f \rangle$ rispetto alla misura microcanonica (4.41):

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} f(x) d\sigma_U(x) = \frac{1}{|\Gamma_U|} \int_{\Gamma} f(x) \delta[U - \mathcal{E}(x)] dx. \quad (6.7)$$

Seguendo la terminologia originaria di Gibbs, la misura microcanonica è anche chiamata *insieme* (o "ensemble") *microcanonico*.

6.2 Funzione di partizione e insieme canonico

§166 In generale, il calcolo della relazione fondamentale mediante l'equazione (6.2) non sempre è agevole come nel caso del gas perfetto. Inoltre, risulta più facile da controllare non tanto l'energia del sistema, ma la sua temperatura. Per venire incontro a queste due esigenze, Gibbs introdusse un artificio che permette un calcolo più efficiente delle proprietà termodinamiche.

Supponiamo che il sistema che ci interessa sia in contatto con un sistema molto più grande che chiameremo serbatoio di calore. Il sistema e il serbatoio possono liberamente scambiare energia. All'equilibrio, avranno la stessa temperatura, poiché il serbatoio è molto più grande del sistema. Si può inoltre supporre che la temperatura del serbatoio resti la stessa, indipendentemente dalla quantità di energia scambiata con il sistema. In questo modo, abbiamo imposto un valore fisso di temperatura al sistema. Tuttavia, l'energia del sistema non sarà costante, ma sarà soggetta a piccole fluttuazioni intorno al suo valor medio.

Indichiamo con la coppia (x, x_0) lo stato microscopico del sistema composto "sistema + serbatoio di calore", dove x è punto di fase rappresentativo del sistema, e x_0 del serbatoio. Sia

$$\mathcal{E}^{tot}(x, y) = \mathcal{E}(x) + \mathcal{E}_0(y_0) + \mathcal{U}(x, x_0)$$

l'Hamiltoniana del sistema composto, dove $\mathcal{E}(x)$, $\mathcal{E}_0(x_0)$ sono rispettivamente le energie del sistema e del serbatoio; $\mathcal{U}(x, x_0)$ è l'energia

potenziale di interazione tra sistema e serbatoio. Assumendo che quest'ultima sia trascurabile rispetto alle energie dei singoli sistemi, l'energia totale sarà $E^{tot} = E + E_0$ con $E \ll E_0$.

Calcoliamo il valor medio di una qualunque quantità fisica $f = f(x)$ del sistema usando la misura microcanonica per il sistema composto. Applicando la (6.7), otteniamo

$$\begin{aligned}\langle f \rangle &= \frac{1}{|\Gamma_{E^{tot}}|} \int f(x) \delta [E^{tot} - \mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_0(0)] dx dx_0 \\ &= \frac{1}{|\Gamma_{E^{tot}}|} \int dx f(x) \int dx_0 \delta [E^{tot} - \mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_0(x_0)]\end{aligned}$$

L'integrale in dx_0 è il volume di fase accessibile al serbatoio quando la sua energia assume il valore $E^{tot} - \mathcal{E}(x)$. Utilizzando la formula dell'entropia (6.2), esso diventa

$$\int dx_0 \delta [E^{tot} - \mathcal{E}(x) - \mathcal{E}_0(0)] = \exp \left[\frac{1}{k} S_0(E^{tot} - \mathcal{E}(x)) \right],$$

dove S_0 è la funzione entropia del serbatoio. Essendo il sistema molto più piccolo del serbatoio, possiamo sviluppare in serie di Taylor l'esponente,

$$\exp \left[\frac{1}{k} S_0(E^{tot} - \mathcal{E}(x)) \right] \approx \exp \left[\frac{1}{k} S_0(E^{tot}) \right] \exp \left[- \frac{1}{k} \left. \frac{\partial S_0}{\partial E_0} \right|_{E^{tot}} \mathcal{E}(x) \right].$$

e riconoscere che

$$\left. \frac{\partial S_0}{\partial E_0} \right|_{E^{tot}} = \frac{1}{T}$$

dove T è la temperatura fissata del serbatoio (e quindi del sistema in contatto con il serbatoio). Otteniamo così

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int f(x) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (6.8)$$

La costante \mathcal{Z} è chiamata *funzione di partizione canonica* o semplicemente *funzione di partizione*. Essa si calcola ponendo $f(x) = 1$ nell'integrale sopra (dovendo essere $\langle 1 \rangle = 1$):

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx \quad (6.9)$$

Vediamo che ora siamo in grado di integrare liberamente su tutto lo spazio delle fasi del sistema, ma che le diverse regioni dello spazio delle fasi vengono pesate proporzionalmente al fattore $e^{-\beta \mathcal{E}(x)}$, chiamato *fattore di Boltzmann* che, a differenza della misura di Liouville, pesa in modo diverso i punti nello spazio delle fasi. La misura $\rho_\beta(x) dx$, con

$$\rho_\beta(x) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{E}(x)} \quad (6.10)$$

si chiama *misura canonica* o *misura di Gibbs*, o anche *insieme canonico*; la funzione ρ_β è detta *densità di probabilità canonica*.

§167 Funzione di partizione ed energia libera Mediante la funzione di partizione si possono calcolare tutte le proprietà termodinamiche di un sistema in un modo equivalente a quello basato sul calcolo della densità degli stati del sistema e l'utilizzo della formula (6.2). Mostriamo come.

In primo luogo, otteniamo una formula equivalente per la funzione di partizione. Dalla definizione (6.9), otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta) &= \int e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx \\ &= \int \left[\int_0^\infty \delta(\mathcal{E}(x) - E) e^{-\beta E} dE \right] dx \quad (\text{riscrittura dell'integrale usando la delta di Dirac}) \\ &= \int_0^\infty \left[\int_\Gamma \delta(\mathcal{E}(x) - E) dx \right] e^{-\beta E} dE \quad (\text{scambio dell'ordine di integrazione}) \\ &= \int_0^\infty \Omega(E) e^{-\beta E} dE \quad (\text{usata la formula } \int_\Gamma \delta(\mathcal{E}(x) - E) dx = \Omega(E)) \end{aligned}$$

Vediamo quindi che la funzione di partizione è la trasformata di Laplace della densità degli stati:

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E) dE \quad (6.11)$$

Usando adesso la formula (6.2) per $U = E$, possiamo riscrivere l'ultimo integrale nel seguente modo

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E) dE = \int_0^\infty e^{-\beta E + S(E)/k} dE. \quad (6.12)$$

Essendo $E = Ne$ e $S(E) = Ns(e)$, dove e ed s sono rispettivamente l'energia e l'entropia per particella, si ha

$$\mathcal{Z}(\beta) = N \int_0^\infty e^{-N[\beta e - s(e)/k]} de = N \int_0^\infty e^{-N\beta f(e)} de. \quad (6.13)$$

dove

$$f(e) = e - Ts(e). \quad (6.14)$$

Studiamo adesso l'andamento asintotico $N \gg 1$ dell'integrale (6.13), usando il metodo di Laplace esposto in appendice (per "parametro grande" $\lambda = N$). Assumendo che $f(e)$ abbia un solo punto stazionario, cioè un solo valore $e = u$ per cui la sua derivata prima si annulla,

$$f'(u) = -1 + T \left. \frac{ds}{de} \right|_{e=u} = 0, \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{ds}{de} \right|_{e=u} = \frac{1}{T}. \quad (6.15)$$

Per il metodo di Laplace, il contributo principale all'integrale proviene dalla regione in un piccolo intorno di $e = u$,

$$\mathcal{Z}(\beta) \sim e^{-N\beta f(u)}.$$

L'equazione (6.15) definisce u come funzione di T o, equivalentemente di β , $u = u(\beta)$, per cui

$$f(u) = u(\beta) - Ts(u(\beta)) \equiv f(\beta)$$

è l'energia libera per particella. Quindi

$$\mathcal{Z}(\beta) \sim e^{-N\beta f(\beta)} = e^{-\beta F} \quad (6.16)$$

dove $F = U - TS$ è l'energia libera.

Risulta così stabilita l'equivalenza del metodo basato sulla funzione di partizione e quello basato sulla densità degli stati. Se si calcola l'entropia $S(U, V, N)$ del sistema con l'eq. (6.2), allora l'energia libera $F(T, V, N)$ ottenuta da S per trasformata di Legendre coincide con l'energia libera calcolata con la funzione di partizione

$$F = -kT \log \mathcal{Z}(\beta) \quad (6.17)$$

Si osservi che l'equivalenza dei due metodi è anche evidenziata dal fatto che la funzione di partizione è la trasformata di Laplace della densità degli stati. Queste due funzioni forniscono dunque due rappresentazioni matematicamente equivalenti delle proprietà termodinamiche di un sistema. In effetti, l'uguaglianza asintotica

$$\mathcal{Z}(\beta) = \int_0^\infty e^{-\beta E} \Omega(E) dE \sim e^{-\beta F(\beta)} \quad (6.18)$$

mostra che la trasformata di Laplace di $\Omega(E)$ è data asintoticamente dall'esponenziale della trasformata di Legendre del suo logaritmo $S(E) = k \log \Omega(E)$, che è proprio (a meno del segno e di una costante moltiplicativa) l'energia libera.

§168 Limite termodinamico La formula (6.17) è intesa come formula asintotica per $N \gg 1$ e nel limite di volume grande V , mantenendo costante la densità di particelle $\rho = N/V$. La formula esatta nel limite termodinamico è

$$\beta f(\beta) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \text{cost.}}} -\frac{1}{N} \log \mathcal{Z}(\beta) \quad (6.19)$$

(per maggiori dettagli, si veda la sezione 6.5).

§169 Gas ideale di particelle identiche Come esercizio, calcoliamo la funzione di partizione di un gas ideale di N particelle identiche di massa m , a temperatura inversa β , in un recipiente di volume V :

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \int_{\Gamma} e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx = \int_{\Gamma} e^{-\beta \sum_i \frac{p_i^2}{2m}} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N!} \\ &= \frac{V^N}{N!} \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta p^2 / (2m)} dp \right)^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2}. \end{aligned} \quad (6.20)$$

Usando l'approssimazione di Stirling $\log N! \approx N \log N - N$, per $N \gg 1$, otteniamo

$$\log \mathcal{Z} = N \log V - N(\log N - 1) - \frac{3}{2}N \log \beta + \frac{3}{2}N \log(2\pi m).$$

Allora, per la (6.32),

$$U = -\frac{d \log \mathcal{Z}}{d\beta} = -\left(-\frac{3}{2}N \frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2}NkT$$

che, come era naturale aspettarsi, è l'energia interna di un gas monoatomico. Inoltre, per la (6.17)

$$F = -kT \log \mathcal{Z} = -NkT \log V + NkT(\log N - 1) - \frac{3}{2}NkT \log kT - \frac{3}{2}NkT \log(2\pi m).$$

Come si può facilmente verificare, l'energia libera F così ottenuta coincide, a meno di una costante dipendente da T e N , con $F = U - TS$, per S data dalla (6.6). Risulta quindi verificato che la misura microcanonica e quella canonica forniscono la stessa descrizione termodinamica per il gas ideale.

6.3 Funzione di partizione configurazionale

§170 Consideriamo un sistema di particelle con una hamiltoniana del tipo

$$\mathcal{E} = \mathcal{K}(p) + \mathcal{U}(q), \quad (6.21)$$

dove

$$\mathcal{K}(p) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \quad (6.22)$$

e

$$\mathcal{U}(p) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (6.23)$$

sono rispettivamente l'energia cinetica e l'energia potenziale. Nell'equazione precedente $\phi(r)$ è il potenziale di interazione tra coppie di particelle. In questo caso, la funzione di partizione (6.9) fattorizza

$$\mathcal{Z} = \left(\int e^{-\beta \mathcal{K}(p)} dp \right) \left(\int e^{-\beta \mathcal{U}(q)} dq \right)$$

Per un sistema di N particelle identiche, conviene assorbire $N!$ nel secondo termine ponendo $dq = d^{3N}q/N!$, mentre il primo termine è lo stesso del gas ideale. Allora si ha

$$\mathcal{Z} = \mathcal{Z}_K \mathcal{Z}_C \quad (6.24)$$

dove

$$\mathcal{Z}_K = (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (6.25)$$

e

$$\mathcal{Z}_C = \int e^{-\beta \mathcal{W}(q)} dq \quad (6.26)$$

è detta *funzione di partizione configurazionale*.

Per il gas ideale in un recipiente di volume V

$$\mathcal{Z}_C = \frac{V^N}{N!} \quad (\text{gas ideale}) \quad (6.27)$$

§171 *Equazione di stato* Dalla relazione termodinamica

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T \quad (6.28)$$

si ottiene

$$\beta P = \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial V} = \frac{\partial \log \mathcal{Z}_C}{\partial V}. \quad (6.29)$$

Questa è l'equazione di stato del sistema. Per un gas ideale, riotteniamo l'equazione usuale

$$\beta P = \rho, \quad \rho = \frac{N}{V}. \quad (6.30)$$

6.4 La distribuzione canonica

§172 *Fluttuazione dell'energia nell'insieme canonico* La caratteristica più importante della distribuzione canonica (6.10) è che essa è concentrata nell'intorno del valor medio di energia

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathcal{E}(x) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx, \quad (6.31)$$

come illustrato in figura 6.1. Per mostrare questo, incominciamo con l'osservare che dalla (6.9) si ottiene

$$\frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} = - \int \mathcal{E}(x) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx = -\mathcal{Z} \langle \mathcal{E} \rangle,$$

da cui

$$\langle \mathcal{E} \rangle = - \frac{d \log \mathcal{Z}}{d\beta}. \quad (6.32)$$

Se deriviamo ancora una volta otteniamo

$$\begin{aligned} - \frac{d}{d\beta} \langle \mathcal{E} \rangle &= - \frac{d}{d\beta} \left[\frac{1}{\mathcal{Z}} \int \mathcal{E}(x) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx \right] \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \frac{d\mathcal{Z}}{d\beta} \mathcal{Z} \langle \mathcal{E} \rangle - \frac{1}{\mathcal{Z}} \left(-\mathcal{Z} \langle \mathcal{E}^2 \rangle \right) \\ &= \langle \mathcal{E}^2 \rangle - \langle \mathcal{E} \rangle^2 \equiv \langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle, \end{aligned}$$

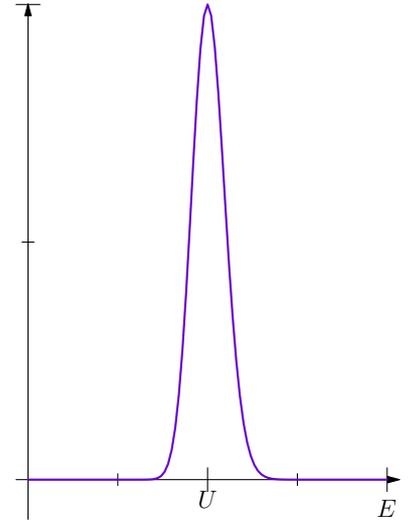


Figura 6.1: Grafico della densità canonica $\rho_\beta(E)$.

che è la varianza dell'energia. Essendo $\langle \mathcal{E} \rangle = U$, l'energia interna termodinamica, il calcolo della varianza dell'energia è ricondotto alla derivata dell'energia interna rispetto a β :

$$\begin{aligned}\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle &= -\frac{d}{d\beta} \langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= -\frac{\partial U}{\partial T} \frac{dT}{d\beta} = -C_v \frac{d}{d\beta} \frac{1}{k\beta} \\ &= C_v \frac{1}{k\beta^2} = kT^2 C_v.\end{aligned}$$

Riassumendo,

$$U = \langle \mathcal{E} \rangle = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} \quad (6.33)$$

$$\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\partial^2 \log \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} = kT^2 C_v \quad (6.34)$$

§173 La dispersione (fluttuazione) media dell'energia è

$$\overline{\delta \mathcal{E}} \equiv \sqrt{\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle} = \sqrt{kT^2 C_v}. \quad (6.35)$$

ed è dunque di ordine $N^{1/2}$. Quindi la dispersione relativa è

$$\frac{\overline{\delta \mathcal{E}}}{\langle \mathcal{E} \rangle} = \sqrt{\frac{kT^2 C_v}{U^2}}. \quad (6.36)$$

Ad esempio, per un gas perfetto $C_v \approx Nk$, $U \approx NkT$ e perciò

$$\frac{\overline{\delta \mathcal{E}}}{\langle \mathcal{E} \rangle} = \sqrt{\frac{kT^2 Nk}{N^2 k^2 T^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Dunque nel limite termodinamico, le fluttuazioni dell'energia vanno a zero.

§174 *Concentrazione asintotica della distribuzione canonica* Si può arrivare alla conclusione a cui siamo giunti in maniera più rigorosa, studiando esplicitamente l'andamento asintotico della distribuzione di probabilità canonica. Per fare questo, consideriamo il valor medio canonico

$$\langle f(\mathcal{E}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int g(\mathcal{E}(x)) e^{-\beta \mathcal{E}(x)} dx$$

di una qualunque funzione $g(\mathcal{E})$ dell'energia \mathcal{E} .

Mediante gli stessi passaggi che ci hanno portato alla (6.11), si ottiene

$$\langle f(\mathcal{E}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int_0^\infty g(E) e^{-\beta E - S(E)/k} dE \quad (6.37)$$

$$= \frac{N}{\mathcal{Z}} \int_0^\infty g(Ne) e^{-\beta N f(e)} de, \quad (6.38)$$

con $f(e)$ data dalla (6.14). Studiamo adesso l'andamento asintotico di questo integrale per $N \gg 1$ come in §167 e usando le stesse notazioni.

Il contributo principale all'integrale proviene dalla regione in un piccolo intorno $u - \epsilon \leq e \leq u + \epsilon$, dove u è soluzione della (6.15). Dunque, sviluppando l'esponente in serie di Taylor e trascurando termini di ordine superiore al secondo, si ottiene

$$\langle \mathcal{E} \rangle \approx \frac{N}{Z} \int_{u-\epsilon}^{u+\epsilon} e^{-\beta N [f(u) + \frac{1}{2} f''(u)(u-e)^2]} g(Ne) de$$

dove $f(u) = f(u(T))$ è l'energia libera per particella. Possiamo adesso estendere gli estremi di integrazione da $-\infty$ a ∞ per valutare gli integrali, perché questo introduce soltanto errori esponenzialmente piccoli, e ottenere così

$$\langle g(\mathcal{E}) \rangle \approx C_N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta N \frac{f''(u)}{2} (e-u)^2} g(Ne) de$$

avendo assorbito le costanti in C_N . Adesso osserviamo che

$$f''(u) = \left. \frac{d}{de} \frac{d}{de} e - Ts(e) \right|_{e=u} = -T \left. \frac{d^2 s}{de^2} \right|_{e=u} = -\frac{N}{kTC_v'}$$

dove nell'ultimo passaggio si è usata l'eq. (2.33). Allora, ripristinando le variabili estensive, otteniamo

$$\langle g(\mathcal{E}) \rangle \approx C'_N \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_v'}} g(E) dE \quad (6.39)$$

avendo assorbito le costanti in C'_N .

L'eq. (6.39) mostra che la distribuzione di probabilità canonica per $N \gg 1$ è asintoticamente una distribuzione gaussiana con media $\langle E \rangle = U$ e dispersione $\langle (\delta \mathcal{E})^2 \rangle = kT^2 C_v'$, in accordo con quanto trovato in §172. Nel limite $N \rightarrow \infty$ si ha dunque $\langle g(\mathcal{E}) \rangle = g(\langle \mathcal{E} \rangle)$. Questo significa che nel limite termodinamico la distribuzione di probabilità canonica si schiaccia nella delta di Dirac centrata nel valore di equilibrio termodinamico dell'energia.

§175 *La distribuzione di Maxwell-Boltzmann* Mediante la distribuzione canonica si possono calcolare i valori medi di quantità fisiche arbitrarie (non necessariamente funzioni dell'energia). Una quantità molto importante è la distribuzione empirica delle velocità in un gas

$$\mathcal{F}_v(\mathbf{v}) = \sum_{i=1}^N \delta \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{v} \right)$$

Per un gas ideale

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{F}_v(\mathbf{v}) \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma} \delta\left(\frac{\mathbf{p}_i}{m} - \mathbf{v}\right) e^{-\beta \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m}} \frac{d^{3N} q d^{3N} p}{N!} \\ &= N \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2kT}\right\}\end{aligned}$$

6.5 Limite termodinamico

§176 Finora abbiamo incontrato due metodi equivalenti per calcolare le proprietà termodinamiche di un sistema macroscopico a partire dalla sua descrizione microscopica:

(1) Calcolare la densità degli stati $\Omega(Nu)$ del sistema. Allora

$$s(u) = k \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \text{cost.}}} \frac{1}{N} \log \Omega(Nu) \quad (6.4)$$

fornisce la relazione termodinamica fondamentale nella rappresentazione entropia.

(2) Calcolare la funzione di partizione $\mathcal{Z}(\beta)$ del sistema. Allora

$$\beta f(\beta) = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty \\ N/V = \text{cost.}}} -\frac{1}{N} \log \mathcal{Z}(\beta) \quad (6.19)$$

fornisce la relazione termodinamica fondamentale nella rappresentazione energia libera.

§177 A questo punto, si pongono una serie di domande. La prima è: in quali circostanze possiamo aspettarci che i limiti (6.4) e (6.19) esistono? La seconda è legata al significato della variabile volume.

Nel calcolo della densità degli stati o della funzione di partizione, dobbiamo specificare, in linea di principio, non solo il valore del volume del nostro sistema, ma anche la sua forma precisa (ad esempio un cilindro, un cubo, una sfera), in quanto questo potrebbe influenzare il risultato. D'altra parte, la termodinamica di solito non si preoccupa troppo di tali forme. Perché questo abbia senso, i limiti (6.4) e (6.19) non dovrebbero essere terribilmente dipendenti dalla forma dei volumi dei sistemi lungo i quali il limite è preso. In effetti per sistemi con interazioni a corto raggio, si può dimostrare che questo è vero a condizione che i volumi sono ragionevoli, nel senso che il rapporto tra superficie e volume vada a zero.

Per interazione a corto raggio, intendiamo che il potenziale microscopico $\phi(r)$ di interazione tra due particelle a distanza r è della forma

$$\phi(r) = \phi_{hc}(r) + \phi_0(r) \quad (6.40)$$

dove $\phi_{hc}(r)$ è il potenziale (“hc” sta per “hard core”)

$$\phi_{hc}(r) = \begin{cases} 0 & \text{per } r > r_0 \\ \infty & \text{per } r \leq r_0, \end{cases} \quad (6.41)$$

L’“infinito” nell’equazione sopra significa che le particelle non possono avvicinarsi tra di loro ad una distanza inferiore a r_0 , cosicché le particelle possono essere considerate come sfere rigide di diametro r_0 . Il potenziale ϕ_0 è invece una funzione liscia a corto raggio (per esempio, uguale a zero per un valore di r grande ma finito o eventualmente tendente esponenzialmente a 0 quando $r \rightarrow \infty$). Per interazioni di questo tipo e con una opportuna caratterizzazione del limite di volume infinito, che risale a Léon van Hove (1950), si dimostra che i limiti (6.4) e (6.19) esistono; la dimostrazione completa fu data da David Ruelle (1963) e Michael Fisher (1964).¹

Dimostrare che il limite termodinamico esiste non è abbastanza per garantire che la termodinamica di equilibrio del sistema esiste. Si deve anche dimostrare che la termodinamica che si ottiene nel limite è stabile, vale a dire, per esempio, che la compressibilità e la capacità termica sono non negative, e più in generale che l’entropia e l’energia libera sono funzioni convesse. Risulta che per un potenziale di interazione del tipo (6.40), questo è garantito ed è, in effetti, un sottoprodotto dell’esistenza del limite termodinamico.

¹ L’esistenza del limite termodinamico per forze di interazione Coulombiane è stato risolto in tempi relativamente recenti da Dyson, Lenard, Lebowitz e Lieb.

6.6 Insiemi generalizzati e insieme gran canonico

§178 Vogliamo generalizzare l’insieme canonico: supponiamo di voler mantenere fissato, non solo il valore della temperatura (inversa) β , ma anche il valore di un’altra variabile intensiva \mathcal{P} (si veda l’eq. (2.18)). Sia $Y = Ny$ la variabile termonidamica estensiva coniugata a \mathcal{P} e sia $\mathcal{Y} = \mathcal{Y}(x)$ la funzione sullo spazio delle fasi il cui valore di equilibrio è Y .

Per realizzare fisicamente questo vincolo, possiamo seguire la procedura esposta in §166. Immaginiamo di mettere il sistema in contatto con un sistema (serbatoio), che è molto più grande, con cui può scambiare la quantità Y , e che si caratterizza per il valore P della variabile coniugata corrispondente. Tenendo presente che \mathcal{P} è determinata dalla relazione (2.18) per il serbatoio,

$$\left. \frac{\partial S_0}{\partial Y_0} \right|_E = \frac{P}{T},$$

e procedendo in maniera del tutto analoga a quella seguita in §166, si arriva alla formula per il valor medio di una quantità f del sistema

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \int f(x) e^{-\beta[\mathcal{E}(x) + \mathcal{P}\mathcal{Y}(x)]} dx, \quad \beta \equiv \frac{1}{kT}. \quad (6.42)$$

Analogamente, si ottiene

$$\mathcal{Z} = \int e^{-\beta[\mathcal{E}(x) + \mathcal{P}\mathcal{Y}(x)]} dx \sim \exp \left[-\frac{U - TS + \mathcal{P}Y}{kT} \right]. \quad (6.43)$$

dove Y è il valore di equilibrio di \mathcal{Y} , cioè $Y = \langle \mathcal{Y} \rangle$.

§179 Insieme $P - T$ Consideriamo il caso in cui $\mathcal{P} = P$, la pressione, con variabile coniugata il volume $\mathcal{V}(x)$. Allora

$$\mathcal{Z}_G = \int e^{-\beta[\mathcal{E}(x) + P\mathcal{V}(x)]} dx \quad (6.44)$$

e

$$\log \mathcal{Z}_G = -\frac{U - TS + PV}{kT} = -\frac{G}{kT} \quad (6.45)$$

dove $G = G(T, P, N)$ è l'energia libera di Gibbs.

Possiamo facilmente ottenere le relazioni

$$V = \langle \mathcal{V} \rangle = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}_G}{\partial(\beta p)} \quad (6.46)$$

$$\langle (\delta \mathcal{V})^2 \rangle \equiv \langle \mathcal{V}^2 \rangle - \langle \mathcal{V} \rangle^2 = \frac{\partial^2 \log \mathcal{Z}_G}{\partial(\beta p)^2} = kT^2 V \kappa_T, \quad (6.47)$$

dove

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p}$$

è la compressibilità isoterma.

§180 Insieme gran canonico Consideriamo il caso in cui $\mathcal{P} = -\mu$, il potenziale chimico, con variabile coniugata $Y = \mathcal{N}$, il numero (variabile) di particelle. Allora l'integrale in dx nella (6.43) diventa

$$\int dx \rightarrow \sum_{N=1}^{\infty} \int dx,$$

da cui,

$$\mathcal{Z}_{GC} = \sum_{\mathcal{N}=1}^{\infty} \int e^{-\beta[\mathcal{E}_{\mathcal{N}}(x) - \mu \mathcal{N}]} dx = \sum_{K=1}^{\infty} e^{\beta \mu K} \int e^{-\beta \mathcal{E}_K(x)} dx \quad (6.48)$$

(dove abbiamo messo in evidenza la dipendenza dell'energia dal numero di particelle e, per comodità, cambiato nome all'indice di somma). Nel limite termodinamico

$$\log \mathcal{Z}_{GC} = -\beta(U - TS - \mu N) = -\beta \Omega, \quad (6.49)$$

dove $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ è il potenziale gran-canonico e

$$N = \langle \mathcal{N} \rangle = \frac{\partial \log \mathcal{Z}_{GC}}{\partial(\beta \mu)} \quad (6.50)$$

è il numero medio di particelle. Ricordando che $\Omega = -PV$ (eq. (2.42)), la (6.49) può essere riscritta come

$$\beta PV = \log \mathcal{Z}_{GC}. \quad (6.51)$$

Inoltre, introducendo la *fugacità*

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (6.52)$$

si ha

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}_{GC}}{\partial z} \quad (6.53)$$

per il numero medio di particelle e

$$\mathcal{Z}_{GC} = \sum_{K=1}^{\infty} \mathcal{Z}_K z^K, \quad (6.54)$$

per il potenziale gran-canonical, dove \mathcal{Z}_K è la funzione di partizione canonica per K particelle.

Con la tecnica già collaudata per energia e volume, si può verificare facilmente che la formula per la fluttuazione del numero di particelle è

$$\langle (\delta \mathcal{N})^2 \rangle \equiv \langle \mathcal{N}^2 \rangle - \langle \mathcal{N} \rangle^2 = \frac{\partial \langle \mathcal{N} \rangle}{\partial (\beta\mu)} = kT \left. \frac{\partial N}{\partial \mu} \right|_T. \quad (6.55)$$

Si lascia come esercizio mostrare che

$$\langle (\delta \mathcal{N})^2 \rangle = \frac{N^2}{V} kT \kappa_T \quad (6.56)$$

dove κ_T è la compressibilità isoterma.

§181 Gas ideale Come esercizio, calcoliamo la funzione di partizione gran canonica del gas ideale. Per la (6.20)

$$\mathcal{Z}_{GC} = \sum_{K=1}^{\infty} \mathcal{Z}_K z^K = \sum_{K=1}^{\infty} \frac{V^K}{K!} \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^K z^K = \exp \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} Vz \right]$$

Prendendone il logaritmo, la (6.49) diventa

$$\log \mathcal{Z}_{GC} = \frac{pV}{kT} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} Vz$$

Per poter esprimere il risultato in termini delle variabili usuali, calcoliamo dalla il valor medio di particelle come funzione della fugacità:

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}_{GC}}{\partial z} = z \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} V.$$

Da questa equazione, otteniamo z come funzione di N e la sostituiamo nell'equazione precedente, ottenendo così l'usuale equazione di stato di un gas ideale

$$pV = NkT.$$

6.7 Funzioni di correlazione

§182 *Valor medio della densità locale di particelle in un campo esterno*
 Consideriamo un sistema di N particelle immerso in un campo di forze esterne con energia potenziale

$$\mathcal{U}_{\text{ext}} = - \sum_i \phi(\mathbf{q}_i)$$

(il segno meno a secondo membro è scelto solo per ragioni di convenienza). Allora l'energia potenziale \mathcal{U} del sistema deve essere aumentata di questo termine,

$$\mathcal{U} \rightarrow \mathcal{U} + \mathcal{U}_{\text{ext}}$$

e quindi l'hamiltoniana del sistema risulta

$$\mathcal{E} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(q) - \sum_i \phi(\mathbf{q}_i),$$

dove $q = (\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$.

La densità locale del numero di particelle è la variabile

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{Q}_i). \quad (6.57)$$

Abbiamo usato la lettera maiuscola per denotare le posizioni delle particelle per metter in evidenza che esse sono i loro valori "attuali" per un dato stato microscopico $x \in \Gamma$ del gas — sono cioè funzioni sullo spazio delle fasi Γ . Di conseguenza, anche $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ è una funzione dello stato microscopico x . Nel linguaggio della teoria della probabilità, questo si esprime dicendo che \mathbf{Q}_i e $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ sono *variabili casuali* su Γ . In particolare, una funzione come $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ è chiamata *distribuzione empirica* o *istogramma*.

Il numero di particelle \mathcal{N}_Δ in una qualunque regione spaziale Δ è ottenuto dalla densità locale per integrazione:

$$\mathcal{N}_\Delta = \int_\Delta \mathcal{N}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \sum_i \mathbb{1}_\Delta(\mathbf{q}_i)$$

(essendo $\mathbb{1}_\Delta(\mathbf{r})$ la funzione caratteristica dell'insieme Δ , cioè la funzione che vale 1 se $\mathbf{r} \in \Delta$ e 0 altrimenti). Il valor medio di questa variabile nell'insieme canonico è

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{1}{Z} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta\mathcal{E}} dx. \quad (6.58)$$

Vogliamo trovare una formula che permetta di calcolare $\rho(\mathbf{r})$.

In primo luogo, riscriviamo l'energia come

$$\mathcal{E} = \sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \mathcal{U}(q) - \int \mathcal{N}(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r}'$$

e usiamo la (6.24) nella (6.58):

$$\begin{aligned}\rho(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_K \mathcal{Z}_C} \mathcal{Z}_K \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta[\mathcal{W}(q) - \int \mathcal{N}(\mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}']} dq \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{W}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq,\end{aligned}\quad (6.59)$$

dove abbiamo assorbito la costante β nel campo $u(\mathbf{r})$ (cioè abbiamo definito $u(\mathbf{r}) \equiv \beta \phi(\mathbf{r})$) e \mathcal{Z}_C è la funzione di partizione configurazionale

$$\mathcal{Z}_C = \int e^{-\beta \mathcal{W}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \quad (6.60)$$

Adesso mostriamo che la formula (6.59) si può ottenere per opportuna derivazione della funzione di partizione, generalizzando un trucco che abbiamo già usato.

Calcoliamo la derivata funzionale di \mathcal{Z}_C rispetto a $u(\mathbf{r})$:

$$\frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \int e^{-\beta \mathcal{W}(q)} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq$$

Applicando la regola della derivata della funzione composta e tenendo conto della (sola) regola (rilevante) del calcolo funzionale,

$$\frac{\delta u(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r})} = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (6.61)$$

otteniamo

$$\begin{aligned}\frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} &= e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{r})} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}' \\ &= e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}') \frac{\delta u(\mathbf{r}')}{\delta u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}' \\ &= e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} \mathcal{N}(\mathbf{r})\end{aligned}$$

Dunque,

$$\frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{W}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \quad (6.62)$$

Il confronto con la (6.59) fornisce la seguente formula per il valor medio della densità del gas:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = \frac{\delta \log \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = -\beta \frac{\delta F}{\delta u(\mathbf{r})}. \quad (6.63)$$

Questo è proprio quello che cercavamo.

§183 Formula barometrica Per un gas ideale \mathcal{Z}_C può essere facilmente calcolata:

$$\mathcal{Z}_C = \int e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}) u(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}} dq = \frac{1}{N!} \int e^{\sum_i u(\mathbf{q}_i)} d^{3N} q = \frac{1}{N!} \left(\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r} \right)^N.$$

Passando al logaritmo

$$\log \mathcal{Z}_C = N \log \left(\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r} \right) - \log N!$$

e quindi alla sua derivata

$$\frac{\delta \log \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = N \frac{\beta e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}'}$$

otteniamo

$$\langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = \frac{N e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}'} \quad (6.64)$$

che, combinata con la (6.30), porta all'equazione di stato

$$\beta p = \rho(\mathbf{r}).$$

Per esempio, per un recipiente cilindrico di area A e di altezza verticale infinita in un campo gravitazionale costante diretto verso l'alto il campo u è $-\beta mgz$. Quindi,

$$\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r} = A \int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz = \frac{A}{\beta mg}.$$

Allora

$$\rho(z) = \beta mg \frac{N}{A} e^{-\beta mgz} \quad \text{e} \quad p = mg \frac{N}{A} e^{-\beta mgz}.$$

Questa è la cosiddetta formula barometrica.

§184 Funzione di correlazione Il metodo esposto in §182 è molto utile per determinare le caratteristiche statistiche della variabile $\mathcal{N}(\mathbf{r})$ anche in assenza di un campo esterno reale. Si introduce un campo esterno u come un artificio per creare un'inomogeneità nel sistema e sondare la sua risposta e poi lo si pone uguale a zero.

Con questo trucco possiamo calcolare la funzione di correlazione della densità

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) e^{-\beta \mathcal{W}(q)} dq. \quad (6.65)$$

Basta infatti considerare

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_C[u]}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{W}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) e^{-\beta \mathcal{W}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \end{aligned}$$

Vediamo allora che

$$C(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_C[u]}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \Big|_{u=0} \quad (6.66)$$

Quindi, se sappiamo calcolare la funzione di partizione in campo esterno, possiamo ottenere da essa la funzione di correlazione della densità.

Un altro estimatore del grado di correlazione delle particelle è la cosiddetta funzione di correlazione "sottratta" (o connessa)

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) \equiv \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle - \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle \langle \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle \quad (6.67)$$

Poiché

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle - \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle \langle \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle &= \langle (\mathcal{N}(\mathbf{r}) - \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle) (\mathcal{N}(\mathbf{s}) - \langle \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle) \rangle \\ &\equiv \langle \delta \mathcal{N}(\mathbf{r}) \delta \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle, \end{aligned}$$

$S(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ è un estimatore delle correlazioni tra le fluttuazioni $\delta \mathcal{N}$ della densità in due punti dello spazio \mathbf{r} e \mathbf{s} .

Questa funzione può essere determinata dalla funzione di correlazione $C(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ e dal valor medio della densità (6.63) a campo nullo

$$\langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle = \rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{\delta \log \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} \right|_{u=0} \quad (6.68)$$

A campo nullo, $\rho(\mathbf{r})$ non è altro che la densità costante del gas $n = N/V$, come si vede immediatamente dalla (6.64) per il gas ideale

$$\rho(\mathbf{r}) = \left. \frac{N e^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3 \mathbf{r}} \right|_{u=0} = \frac{N}{V},$$

essendo $\int d^3 \mathbf{r} = V$.

Un modo diretto per la calcolare la $S(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ emerge dalla seguente osservazione. Si consideri la derivata seconda

$$\frac{\delta^2 \log \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} = -\frac{1}{\mathcal{Z}_C^2} \frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} + \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \quad (6.69)$$

Il primo termine è

$$-\frac{1}{\mathcal{Z}_C^2} \frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{\delta \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{r})} = -\langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \rangle \langle \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle$$

mentre per il secondo si ha

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta^2 \mathcal{Z}_C}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} &= \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) e^{-\beta \mathcal{H}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \\ &= \frac{1}{\mathcal{Z}_C} \int \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) e^{-\beta \mathcal{H}(q)} e^{\int \mathcal{N}(\mathbf{r}') u(\mathbf{r}') d^3 \mathbf{r}'} dq \\ &= \langle \mathcal{N}(\mathbf{r}) \mathcal{N}(\mathbf{s}) \rangle \end{aligned}$$

Allora (6.69) è proprio la funzione di correlazione sottratta. Tenuto conto della (6.63), vediamo che $S(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ è anche la derivata del valor medio della densità. In conclusione,

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \left. \frac{\delta^2 \log \mathcal{Z}_C[u]}{\delta u(\mathbf{s}) \delta u(\mathbf{r})} \right|_{u=0} = \left. \frac{\delta \rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} \right|_{u=0}. \quad (6.70)$$

Come esercizio, calcoliamo la funzione di correlazione sottratta per il gas ideale. Abbiamo

$$\begin{aligned} \frac{\delta\rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} &= \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}} \\ &= \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) + Ne^{u(\mathbf{r})} \left[-\frac{1}{(\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r})^2} \right] \frac{\delta}{\delta u(\mathbf{s})} \int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r} \\ &= \frac{Ne^{u(\mathbf{r})}}{\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) + Ne^{u(\mathbf{r})} \left[-\frac{1}{(\int e^{u(\mathbf{r})} d^3\mathbf{r})^2} \right] e^{u(\mathbf{s})}. \end{aligned}$$

Quindi

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \left. \frac{\delta\rho(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} \right|_{u=0} = \frac{N}{V} \delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) - \frac{N}{V^2} = n\delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) - \frac{1}{N} n^2 \quad (6.71)$$

essendo $\rho = N/V$ la densità costante di equilibrio. Nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$, $n = N/V = \text{cost.}$,

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = n\delta(\mathbf{r}-\mathbf{s})$$

Dunque, in assenza di interazione tra le particelle (o trascurabile), non ci sono correlazioni tra le fluttuazioni del gas in punti diversi dello spazio. L'interazione tra le particelle comporta un "allargamento" della delta di Dirac, ma comunque ad una funzione che è praticamente nulla al di fuori di un certo intervallo di $\mathbf{r}-\mathbf{s}$.

§185 Funzione di distribuzione (radiale) di coppia Dal momento che il supporto spaziale di $S(\mathbf{r}, \mathbf{s})$ è (essenzialmente) finito, la sua trasformata di Fourier,

$$\widehat{S}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{s})} S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{s} \quad (6.72)$$

definita come integrale doppio sullo spazio moltiplicato una potenza inversa del volume $\int d^3\mathbf{r} = V$, è una quantità intensiva che diventa indipendente da V nel limite di volume grande. Per un gas ideale

$$S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = \rho\delta(\mathbf{r}-\mathbf{s}) - \frac{1}{N}\rho^2,$$

da cui

$$\widehat{S}(\mathbf{k}) = \rho + \rho^2(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}).$$

(nel limite di V molto grande). Per un fluido isotropo e omogeneo, S dipende solo dalla distanza tra le particelle, cioè $S(\mathbf{r}, \mathbf{s}) = s(\mathbf{r}-\mathbf{s})$. Allora la sua trasformata di Fourier diventa

$$\widehat{S}(\mathbf{k}) = \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} s(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (6.73)$$

Si definisce la *funzione di distribuzione di coppia* $g(\mathbf{r})$ come quella funzione tale che

$$\widehat{S}(\mathbf{k}) = \rho + \rho^2 \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} g(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}. \quad (6.74)$$

Per un gas ideale $g(\mathbf{r}) = 1$. per un fluido isotropo g dipende solo dal modulo $r = |\mathbf{r}|$. In questo caso, $g(r)$ è detta *funzione di distribuzione radiale*.

Una definizione equivalente di $g(\mathbf{r})$ è la seguente.

$$g(\mathbf{r}) = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{i \neq 0} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{Q}_i + \mathbf{Q}_0) \right\rangle \quad (6.75)$$

dove \mathbf{Q}_0 è la posizione di una *qualunque* particella del sistema (particella “ $i = 0$ ”). Si lascia come esercizio mostrare l’equivalenza delle due definizioni.

Un metodo diretto e intuitivo di determinare $g(\mathbf{r})$ segue dalla (6.75). Si sceglia una configurazione di posizioni delle particelle (come rappresentata in fig. 6.2) nell’insieme delle configurazioni possibili, e si sceglia un sistema di coordinate in modo che una particella, che etichettiamo con 0, è nell’origine. Allora l’integrale di $ng(\mathbf{r})$ su un elemento di volume di dimensioni dr in \mathbf{r} è semplicemente il numero di particelle in tale elemento di volume. Quindi $g(\mathbf{r})$ può essere determinata contando il numero di particelle in un piccolo volume dr a distanza r dall’origine. La media di tale numero su tutte le realizzazioni di particelle poste nell’origine diviso per $n \times dr$ è $g(\mathbf{r})$. In un sistema non correlato, come ad esempio un gas ideale, la probabilità di trovare una particella in qualsiasi posizione è uniforme ed è indipendente dalle posizioni di altre particelle. Quando le interazioni interparticellari non sono non più trascurabili, si formano correlazioni spaziali che portano ad una struttura non banale di $g(\mathbf{r})$.

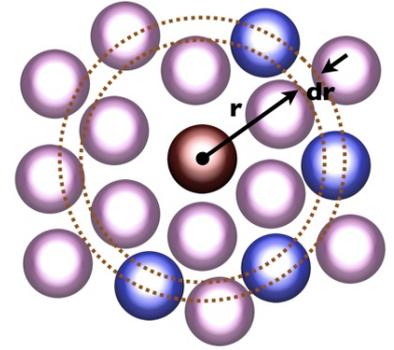


Figura 6.2: Determinazione della distribuzione radiale.

In figura 6.3 è riportata la funzione radiale per un potenziale interparticellare di tipo Lennard-Jones

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right],$$

dove ϵ è la profondità della buca di potenziale, σ è la distanza finita in cui il potenziale fra le particelle è zero, r è la distanza tra le particelle, e r_m è la distanza alla quale il potenziale raggiunge il suo minimo. A r_m , la funzione potenziale ha il valore $-\epsilon$ (si veda la fig. 6.4).

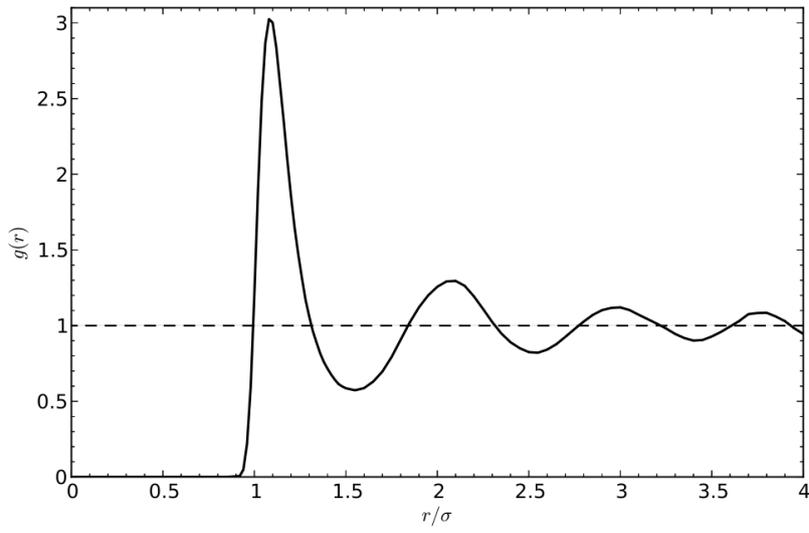


Figura 6.3: Distribuzione radiale per un potenziale di Lennard-Jones.

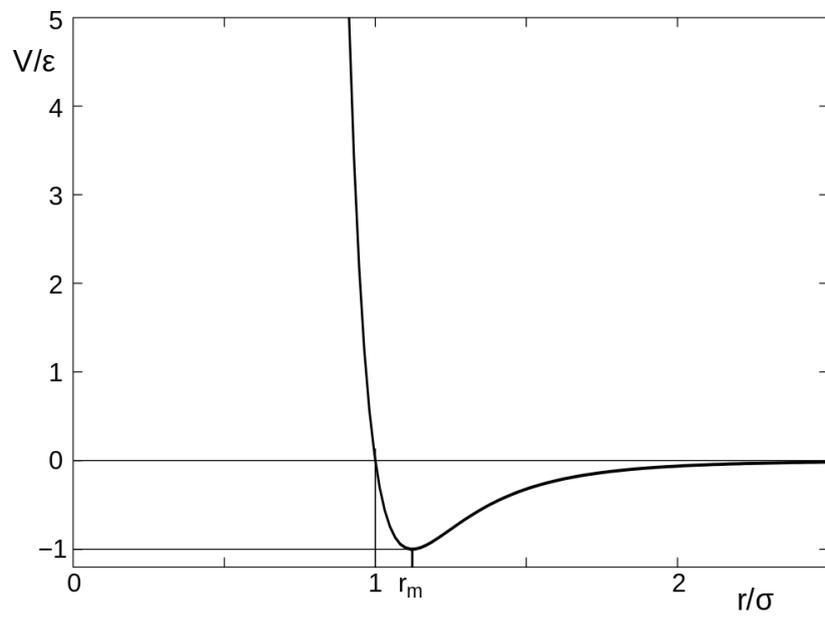


Figura 6.4: Potenziale di Lennard-Jones.

6.8 Sistemi magnetici e modelli reticolari

§186 *Modelli di Ising* Un modello matematico di sistema magnetico è tipicamente basato su un insieme di N spin $\sigma_i, i = 1, 2, \dots, N$, che possono essere vettori, scalari, o, nel caso quantistico, operatori di spin. Noi considereremo il modello più semplice basato su spin scalari $\sigma_i = +1$ o -1 corrispondenti a spin su o spin giù rispettivamente.

Più precisamente, consideriamo un insieme Λ di siti reticolari con un insieme di siti adiacenti che formano un reticolo d -dimensionale (cioè un grafo non orientato). Per ogni sito reticolare $j \in \Lambda$ esiste una variabile discreta σ_j tale che σ_j assume i valori $+1$ o -1 . Una "configurazione di spin" $\sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots)$ è un'assegnazione del valore dello spin in ogni sito del reticolo.

Si assume che l'energia di interazione tra due spin σ_i e σ_j collocati nei punti fissati \mathbf{r}_i e \mathbf{r}_j nello spazio (per esempio nei vertici di un reticolo regolare) sia $+J_{ij}$ se gli spin sono paralleli ($\sigma_i\sigma_j = +1$) e $-J_{ij}$ se gli spin sono anti-paralleli ($\sigma_i\sigma_j = -1$).

In altre parole, l'energia totale di interazione del sistema in una data configurazione $\sigma = (\sigma_1, \dots, \sigma_N)$ degli spin è

$$\mathcal{E} = \sum_{1 \leq i < j \leq N} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu \sum_{i=1}^N h_i \sigma_i \tag{6.76}$$

dove il primo termine proviene dall'interazione tra gli spin e il secondo termine dall'interazione di ciascun spin con un campo magnetico esterno h . Il momento magnetico è data da μ . Si noti che il segno nel secondo termine della funzione energia dovrebbe essere effettivamente positivo perché il momento magnetico dell'elettrone è antiparallelo alla suo spin, ma il termine negativo è usato convenzionalmente.

Funzioni energia della forma (6.76) definiscono modelli su reticolo genericamente detti *modelli di Ising*.

N.B. Risulta comodo assorbire la costante μ nel campo magnetico, cioè porre $\mu = 1$ nella (6.76). Nel seguito useremo questa convenzione.

§187 *Modello di Ising (a primi vicini)* Il modello di Ising vero e proprio, dal nome del fisico Ernst Ising, è stato inventato dal fisico Wilhelm Lenz, che lo ha dato come problema al suo allievo Ernst Ising. In questo modello si assume che ogni spin possa interagire solo con i suoi vicini più prossimi: per ogni coppia di siti adiacenti $i, j \in \Lambda$ si ha un'interazione J_{ij} , e un sito $i \in \Lambda$ ha un campo magnetico esterno h_i .

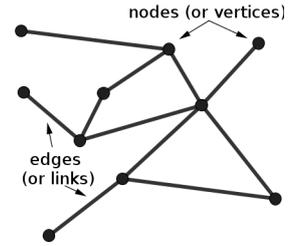


Figura 6.5: Modello di Ising su un grafo non orientato: gli spin sono nei nodi e gli spin interagiscono solo se sono primi vicini, cioè collegati da un arco (edge o link) del grafo.

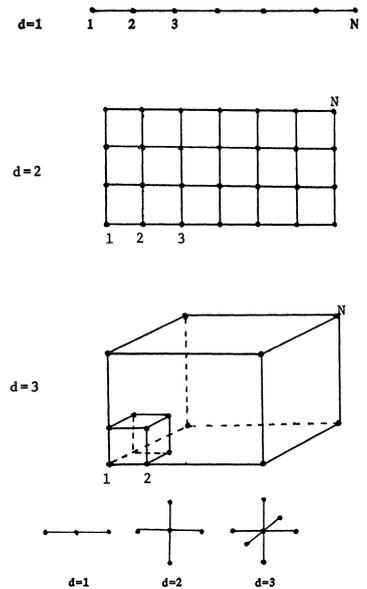


Figura 6.6: Modello di Ising in un reticolo $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$.

L'energia di una configurazione σ è data dalla funzione energia

$$\mathcal{E}(\sigma) = - \sum_{\langle i j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \sum_j h_j \sigma_j \quad (6.77)$$

dove la prima somma è sulle coppie di spin adiacenti (ogni coppia viene conteggiata una sola volta). $\langle i j \rangle$ indica che i siti i e j sono i vicini più prossimi (primi vicini).

Il segno negativo davanti a ogni termine della funzione energia $\mathcal{E}(\sigma)$ è convenzionale. Utilizzando questa convenzione di segno, i modelli di Ising possono essere classificati in base al segno dell'interazione: se, per tutte le coppie i, j

- $J_{ij} > 0$, l'interazione è chiamata *ferromagnetica*
- $J_{ij} < 0$, l'interazione è chiamato *antiferromagnetica*
- $J_{ij} = 0$ gli spin sono non interagenti.

In un modello di Ising ferromagnetico, gli spin tendono ad essere allineati: le configurazioni in cui gli spin adiacenti sono dello stesso segno hanno una maggiore probabilità. In un modello antiferromagnetico, gli spin adiacenti tendono ad avere segni opposti.

La convenzione di segno di $\mathcal{E}(\sigma)$ spiega anche come uno spin nel sito j interagisce con il campo esterno. Vale a dire, il sito di spin vuole allinearsi con il campo esterno. Se:

- $h_j > 0$, lo spin nel sito j vuole allinearsi nella direzione positiva,
- $h_j < 0$, lo spin nel sito j vuole allinearsi nella direzione negativa,
- $h_j = 0$, non vi è alcuna influenza esterna sul sito dello spin.

I modelli di Ising sono spesso esaminati con campo esterno h costante,

$$\mathcal{E}(\sigma) = - \sum_{\langle i j \rangle} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j$$

o nullo, $h = 0$. Un'altra semplificazione abbastanza comune è assumere che tutti i siti più vicini $\langle i j \rangle$ abbiano la stessa intensità di accoppiamento. Allora $J_{ij} = J$ e

$$\mathcal{E}(\sigma) = -J \sum_{\langle i j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j. \quad (6.78)$$

Quando il campo esterno è ovunque nullo, $h = 0$, il modello di Ising è simmetrico rispetto all'inversione dello spin in tutti i siti reticolari. Più precisamente, se \mathcal{I} è la trasformazione

$$\mathcal{I} : \sigma = (\sigma_1, \sigma_2, \dots) \rightarrow -\sigma = (-\sigma_1, -\sigma_2, \dots),$$

allora la funzione energia (6.78) è invariante rispetto a \mathcal{I} . Un campo magnetico non nullo rompe questa simmetria.

Le domande interessanti da porsi sono tutte nel limite di un gran numero di spin, ad esempio:

- In una configurazione tipica, la maggior parte degli spin sono $+1$ o -1 , o sono divisi equamente?
- Se uno spin in un dato posizione i è 1 , qual è la probabilità che lo spin nella posizione j è 1 ?
- Se β cambia, vi è una transizione di fase?

Il caso più studiato è il modello di Ising su un reticolo d -dimensionale $\Lambda \subset \mathbb{Z}^d$, con campo esterno nullo.

§188 Proprietà termodinamiche Per il calcolo delle proprietà termodinamiche di un sistema magnetico è conveniente utilizzare la misura canonica secondo cui la probabilità di una configurazione è data dalla distribuzione di Boltzmann con temperatura inversa $\beta \geq 0$:

$$P_\beta(\sigma) = \frac{e^{-\beta \mathcal{E}(\sigma)}}{\mathcal{Z}}.$$

La costante di normalizzazione

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma} e^{-\beta \mathcal{E}(\sigma)} \quad (6.79)$$

è la funzione di partizione. Si osservi che sommare su tutte le configurazioni si spin σ significa sommare su tutti i valori ± 1 assunti dagli spin:

$$\sum_{\sigma} \equiv \sum_{\sigma_1 = \pm 1, \dots, \sigma_N = \pm 1}.$$

Le probabilità configurazionali $P_\beta(\sigma)$ rappresentano la probabilità che all'equilibrio si abbia uno stato di configurazione σ . Per una funzione f degli spin, il suo valor medio è

$$\langle f \rangle_\beta = \sum_{\sigma} f(\sigma) P_\beta(\sigma) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\sigma} f(\sigma) e^{-\beta \mathcal{E}(\sigma)}.$$

Se la funzione di partizione, e quindi l'energia libera

$$F = -\frac{1}{\beta} \log \mathcal{Z},$$

potessero essere valutate esattamente, tutte le proprietà di equilibrio del sistema potrebbero essere calcolate, per esempio, l'energia media,

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}} \sum_{\sigma} \mathcal{E}(\sigma) e^{-\beta \mathcal{E}(\sigma)} = - \left. \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right|_h = \beta \left. \frac{\partial F}{\partial \beta} \right|_h,$$

e la magnetizzazione media

$$\begin{aligned}\langle M \rangle &= \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} \left[\sum_i \sigma_i \right] e^{-\beta \mathcal{E}(\sigma)} = \frac{1}{Z} \sum_{\sigma} e^{\beta \sum J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \beta h \sum \sigma_j} \\ &= \frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \log Z}{\partial h} \right|_{\beta} = - \left. \frac{\partial F}{\partial h} \right|_{\beta}\end{aligned}\quad (6.80)$$

§189 Gas reticolari La natura binaria delle variabili di spin permette altre possibili interpretazioni del modello di Ising. Possiamo, per esempio, pensare il modello come un “gas reticolare” con + che corrisponde ad un sito occupato e – ad un sito non occupato, o ad una lega binaria con + e – che corrispondono ad un sito del reticolo occupato dall’atomo A o B , rispettivamente.

Consideriamo un reticolo di V siti (V essendo pensato come “volume”) e ad una collezione di N particelle che possono occupare questi siti con la restrizione che non più che una particella può occupare un dato sito. Ad ogni sito associamo la variabile q_i definita da

$$q_i = \begin{cases} 1 & \text{se il sito } i \text{ è occupato} \\ 0 & \text{se il sito } i \text{ non è occupato} \end{cases}\quad (6.81)$$

Poiché il numero totale di particelle è N , abbiamo il vincolo

$$\sum_i q_i = N.\quad (6.82)$$

Possiamo assumere che l’energia di interazione tra i siti i e j è $-\phi_{ij}$ se i siti i e j sono occupati e 0 altrimenti. Ne segue che l’energia totale di interazione di una data configurazione $q = (q_1, q_2, \dots, q_V)$ è

$$\mathcal{E}(q) = - \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi_{ij} q_i q_j.$$

La funzione di partizione canonica è data

$$Z = \sum_q^* e^{-\beta \mathcal{E}(q)},\quad (6.83)$$

dove la somma asteriscata denota la somma su tutte le configurazioni che soddisfano il vincolo (6.82). Per rimuovere la restrizione sulla somma, è conveniente considerare la funzione di partizione gran canonica (6.54)

$$\begin{aligned}\mathcal{Z}_{GC} &= \sum_{N=1}^{\infty} \mathcal{Z}_N z^N \\ &= \sum_q e^{\sum_i^V q_i \log z + \beta \sum_{i < j} \phi_{ij} q_i q_j},\end{aligned}\quad (6.84)$$

dove la somma su q è adesso su tutte le configurazioni.

Per stabilire una corrispondenza precisa tra il gas reticolare e il modello di Ising, definiamo la variabile di spin

$$\sigma_i = \frac{1}{2}(1 - q_i) \quad (6.85)$$

che assume i valori $+1$ e -1 quando $q_i = 0$ o 1 , rispettivamente. Sostituendo l'eq. (6.85) nell'eq. (6.84), dopo un calcolo elementare si ottiene

$$\mathcal{Z}_{GC} = e^A \sum_{\sigma} e^{\beta \sum_{i<j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j + \beta \sum_i h_i \sigma_i} \quad (6.86)$$

dove

$$A = \frac{V}{2} \log z + \beta \sum_{i<j} J_{ij} \quad (6.87)$$

$$J_{ij} = \frac{1}{4} \phi_{ij} \quad (6.88)$$

$$\beta h_i = -\frac{1}{2} \log z - \beta \left(\sum_{j=i+1}^V J_{ij} + \sum_{j=1}^{i-1} J_{ji} \right) \quad (6.89)$$

A parte il fattore moltiplicativo banale e^A , \mathcal{Z}_{GC} è precisamente la funzione di partizione canonica di un modello di Ising con V site con costanti di accoppiamento J_{ij} tra gli spin nei siti i e j e con un campo esterno h_i applicato nel sito i .

Adesso è immediato stabilire relazioni tra le quantità termodinamiche di un gas reticolare e le corrispondenti per un modello di Ising. Per esempio, si può verificare che la densità

$$\rho = \frac{N}{V}$$

data dalla eq. (6.53) è collegata alla magnetizzazione per spin

$$m = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^V \sigma_i \right\rangle$$

del corrispondente modello di Ising per

$$\rho = \frac{1}{2}(1 - m).$$

6.9 Modelli unidimensionali

§190 Catena di spin Consideriamo N spin σ_i , $i = 0, \dots, N$, che possono assumere i valori $\sigma_i = \pm 1$. L'energia del sistema di spin è

$$\mathcal{E} = -J \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i, \quad (6.90)$$

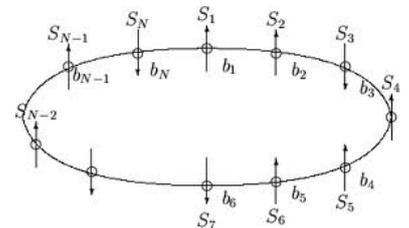


Figura 6.7: Modello di Ising unidimensionale su un cerchio.

dove abbiamo posto $\mu = 1$ per comodità. L'energia libera per questa "catena" di spin,

$$-\beta f(\beta, h) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \mathcal{Z}(\beta)$$

può essere calcolata esattamente.

Se $h = 0$, è molto facile ottenere l'energia libera, nel caso di condizione libera al contorno, cioè quando

$$h(\sigma) = -J(\sigma_1\sigma_2 + \dots + \sigma_{N-1}\sigma_N).$$

Allora il modello "fattorizza" mediante il "cambiamento di variabili"

$$b_j = \sigma_j\sigma_{j-1} \quad j \geq 2.$$

Questo dà

$$\mathcal{Z}(\beta) = \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} e^{\beta J \sigma_1 \sigma_2} e^{\beta J \sigma_2 \sigma_3} \dots e^{\beta J \sigma_{N-1} \sigma_N} = 2 \prod_{j=2}^N \sum_{b_j} e^{\beta J b_j} = 2 \left[e^{\beta J} + e^{-\beta J} \right]^{N-1}.$$

Quindi l'energia libera è

$$f(\beta, 0) = -\frac{1}{\beta} \ln \left[e^{\beta J} + e^{-\beta J} \right]. \quad (6.91)$$

Con lo stesso cambiamento di variabili, si ottiene la funzione di correlazione

$$C(j, j+L) = \langle \sigma_j \sigma_{j+L} \rangle = \left[\frac{e^{\beta J} - e^{-\beta J}}{e^{\beta J} + e^{-\beta J}} \right]^L \quad (6.92)$$

Come si può vedere, essa decade esponenzialmente appena $T \neq 0$ (ma per $T = 0$, cioè nel limite $\beta \rightarrow \infty$ non c'è decadimento).

Se $h \neq 0$, si utilizza il metodo detto della *matrice di trasferimento*. Per condizioni al contorno il periodiche, il metodo è il seguente. Si consideri la funzione di partizione

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(\beta) &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} e^{\beta h \sigma_1} e^{\beta J \sigma_1 \sigma_2} e^{\beta h \sigma_2} e^{\beta J \sigma_2 \sigma_3} \dots e^{\beta h \sigma_N} e^{\beta J \sigma_N \sigma_1} \\ &= \sum_{\sigma_1, \dots, \sigma_N} V_{\sigma_1, \sigma_2} V_{\sigma_2, \sigma_3} \dots V_{\sigma_N, \sigma_1}. \end{aligned}$$

Si osservi che i coefficienti $V_{\sigma, \sigma'}$ possono essere visti come gli elementi di una matrice. Esistono diverse possibili scelte: una comoda (perché la matrice è simmetrica) è

$$V_{\sigma, \sigma'} = e^{\frac{\beta h}{2} \sigma} e^{\beta J \sigma \sigma'} e^{\frac{\beta h}{2} \sigma'}$$

o

$$V = \begin{bmatrix} e^{\beta(h+J)} & e^{-\beta J} \\ e^{-\beta J} & e^{-\beta(h-J)} \end{bmatrix}.$$

Nel formalismo delle matrici

$$\mathcal{Z}(\beta) = \text{Tr} V^N = \lambda_1^N + \lambda_2^N = \lambda_1^N \left[1 + \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^N \right]$$

dove λ_1 è l'autovalore più grande di V mentre λ_2 è l'altro autovalore:

$$\lambda_1 = e^{\beta J} \cosh \beta h + \sqrt{e^{2\beta J} (\sinh \beta h)^2 + e^{-2\beta J}}$$

e $|\lambda_2| < \lambda_1$. Allora

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta N} \ln \mathcal{Z}(\beta) = \log \lambda_1.$$

Quindi l'energia libera della catena di spin per $h \neq 0$ è

$$f(\beta, h) = -\frac{1}{\beta} \ln \left(e^{\beta J} \cosh \beta h + \sqrt{e^{2\beta J} (\sinh \beta h)^2 + e^{-2\beta J}} \right), \quad (6.93)$$

che si riduce alla (6.91) quando $h = 0$.

Si può inoltre dimostrare che la funzione di correlazione (sottratta) spin-spin è

$$S(i, j) = \langle \sigma_i \sigma_j \rangle - \langle \sigma_i \rangle \langle \sigma_j \rangle = C(\beta) e^{-c(\beta)|i-j|}$$

dove $C(\beta)$ e $c(\beta)$ sono funzioni positive per $T > 0$.

§191 Gas di Tonks Uno dei modelli più semplici di fluido che si può immaginare è un gas di sfere rigide senza interazione, eccetto il potenziale "hard-core" (6.41). Allora, detto b il diametro delle sfere rigide, il sistema ha una hamiltoniana (6.21) con $\phi(r) = \phi_{\text{hc}}$ (per $r_0 = b$) e l'integrando nell'eq. (6.26) per la la funzione di partizione configurazionale può essere scritto come

$$\exp \left[-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \right] = \prod_{1 \leq i < j \leq N} S(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (6.94)$$

dove

$$S(r) = \begin{cases} 1 & \text{per } r > b \\ 0 & \text{per } r \leq b, \end{cases} \quad (6.95)$$

La temperatura, dunque, non entra come un parametro in questo modello (se non nella parte cinetica) e la funzione di partizione è essenzialmente il "co-volume" di N sfere rigide in una regione di volume V .

In una dimensione, il modello corrisponde a un gas di N "bastoncini rigidi" di lunghezza b . Questo problema fu risolto da Tonks nel 1936. Il modello in dimensioni maggiori è ancora irrisolto eccetto che nel caso limite di dimensione spaziale infinita (Frisch, 1985).

La funzione di partizione per N bastoncini rigidi nell'intervallo $0 \leq x \leq L$ è

$$\mathcal{Z}(N, L, \beta) = \frac{1}{N!} \int_0^L \cdots \int_0^L \exp \left[-\beta \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|r_i - r_j|) \right] dx_1 \cdots dx_N \quad (6.96)$$

La caratteristica semplificante del caso uni-dimensionale è che le particelle possono essere ordinate sulla retta. Vale a dire, per un arbitrario potenziale ϕ , l'integrale nell'eq. (6.96) è $N!$ volte l'integrale sulla regione

$$R: 0 < x_1 < x_2 < \cdots < x_N$$

È il fatto che possiamo ordinare le particelle sulla retta cioè che rende possibile ottenere una soluzione esatta. Sfortunatamente, non c'è un trucco analogo in dimensione maggiore di uno.

Una volta che abbiamo ordinato le particelle, è chiaro che quando $x_{i+1} - x_i > b$, allora $x_j - x_i > a$ per tutti i $j = i+1, i+2, \dots, N$. Segue allora dalla rappresentazione (6.94) dell'integrando e dalle eq. (6.95) e (6.96) che

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}(N, L, \beta) &= \int \cdots \int_R \prod_{i=1}^{N-1} S(x_{i+1} - x_i) dx_1 \cdots dx_N \\ &= \int \cdots \int_{R'} dx_1 \cdots dx_N \end{aligned}$$

dove R' è la regione

$$R' = \{(i-1)b < x_i < x_{i+1} - b \mid i = 1, 2, \dots, N\}$$

e, per definizione, $x_{N+1} = L + b$. Con il cambiamento di variabili

$$y_i = x_i - (i-1)b,$$

si ottiene

$$\mathcal{Z}(N, L, \beta) = \int_0^\ell dy_N \int_0^{y_N} dy_{N-1} \cdots \int_0^{y_3} dy_2 \int_0^{y_2} dy_1 = \frac{\ell^N}{N!}$$

dove

$$\ell = L - (N-1)b.$$

Usando la formula di Stirling $N! \sim N^N e^{-N}$ per $N \rightarrow \infty$, otteniamo nel limite termodinamico l'energia libera

$$-\beta f(\beta, v) = \lim_{N \rightarrow \infty, v=L/N \text{ cost.}} \frac{1}{N} \mathcal{Z}(N, L, \beta) = 1 + \log(v-b) \quad (6.97)$$

Si osservi che $f(\beta, v)$ è definita solo per $v > b$. Quando $v \leq b$, si ha $Nb > L$, cosicché due bastoncini si sovrappongono. Dalla (6.96)

segue che in questo caso $\mathcal{Z} = 0$. La condizione $v = b$ corrisponde a un "completo impacchettamento".

Dalla eq. (6.28), si ottiene la pressione in funzione di v e T ,

$$p = - \left. \frac{\partial f}{\partial v} \right|_T = \frac{kT}{v-b}$$

che è l'equazione di stato del sistema, e la compressibilità isoterma

$$\kappa_T = - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \frac{(v-b)^2}{vkT}.$$

Si osservi che il modello ha le corrette proprietà di stabilità, vale a dire, per $v > b$, l'energia libera è una funzione convessa di v , la pressione è una funzione decrescente di v e la compressibilità isoterma è non negativa.

§192 Gas di Takahashi Una semplice generalizzazione del gas di Tonks, dovuta a Takahashi (1942) consiste di un gas unidimensionale di bastoncini rigidi (di lunghezza b) con interazione solo tra bastoncini primi vicini. Allora la funzione di partizione è data dall'eq. (6.96) dove il potenziale $\phi(r)$ soddisfa la condizione

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & \text{per } r > 2b \\ \infty & \text{per } r \leq b, \end{cases} \quad (6.98)$$

e è, in principio arbitrario (ma limitato) nell'intervallo $b \leq x \leq 2a$.

Il calcolo dell'energia libera non è un esercizio difficile, ma richiede un po' di abilità. Ci limitiamo a fornire il risultato:

$$-\beta f(\beta, v) = (v-b)\lambda_0 + \log F(\lambda_0) \quad (6.99)$$

dove

$$F(\lambda) = \int_0^\infty e^{-\lambda x - \beta(x+b)} dx \quad (6.100)$$

e λ_0 è la soluzione dell'equazione

$$\frac{F'(\lambda_0)}{F(\lambda_0)} = a - v \quad (6.101)$$

(si tratta del punto sella che emerge nella valutazione con metodo di Laplace della funzione di partizione per $N \rightarrow \infty$).

Se si deriva l'eq. (6.99) rispetto a v , si ottiene

$$\beta p = \frac{\partial}{\partial v}(-\beta f) = \lambda_0$$

che, rimessa nella (6.99), fornisce l'equazione di stato

$$v = a - \frac{F'(\beta p)}{F(\beta p)} \quad (6.102)$$

Fin tanto che il potenziale ϕ è limitato, si ha che v è una funzione analitica di p e viceversa.

APPENDICE

6.A Nozioni di analisi asintotica

§193 *Notazioni standard dell'analisi asintotica* I simboli O , o e \sim sono definiti nel modo seguente. Supponiamo che $f(z)$ e $g(z)$ siano funzioni complesse definite in qualche regione $\mathcal{R} \subset \mathbb{C}$ del piano complesso e che abbiano un limite quando $z \rightarrow z_0$ in \mathcal{R} . Allora si considerano le seguenti notazioni abbreviate per descrivere le proprietà relative di queste funzioni nel limite $z \rightarrow z_0$.

- *Asintoticamente limitata* Se il rapporto $|f(z)/g(z)|$ è limitato quando $z \rightarrow z_0$, si dice che $f(z)$ è asintoticamente limitata da $g(z)$ quando $z \rightarrow z_0$ e si scrive

$$f(z) = O(g(z)) \quad \text{per } z \rightarrow z_0$$

- *Asintoticamente più piccola* Se $|f(z)/g(z)| \rightarrow 0$ quando $z \rightarrow z_0$, si dice che $f(z)$ è asintoticamente più piccola di $g(z)$ quando $z \rightarrow z_0$ e si scrive

$$f(z) = o(g(z)) \quad \text{per } z \rightarrow z_0$$

- *Asintoticamente uguale* Se $\frac{f(z)}{g(z)} \rightarrow 1$ per $z \rightarrow z_0$ (assumendo $g(z)$ non nulla in un intorno di z_0), si dice che f e g sono asintoticamente uguali per $z \rightarrow z_0$ e si scrive

$$f(z) \sim g(z) \quad \text{per } z \rightarrow z_0.$$

Equivalentemente, questo significa che per $z \rightarrow z_0$

$$f(z) = g(z) + o(g(z)).$$

Esempi:

- $f(t) = O(1)$ quando $t \rightarrow t_0$ significa che $f(t)$ è limitata quando $t \rightarrow t_0$ (si dice che f è $O(1)$ quando è limitata ovunque).
- Se $f(t) = 5t^2 + t + 3$, allora, per $t \rightarrow \infty$, $f(t) = o(t^3)$, $f(t) = O(t^2)$ e $f(t) \sim 5t^2$. Per $t \rightarrow 0$, $f(t) \sim 3$.
- Per $t \rightarrow \infty$, $t^{1000} = o(e^t)$.

Osservazioni:

- La funzione $g(z)$ nelle definizioni precedenti è usualmente detta *funzione di calibro*, in quanto è la funzione rispetto a cui si calibra il comportamento limite di $f(z)$.
- Come notazione alternativa a $f(z) = o(g(z))$, spesso (specialmente in fisica) si usa

$$f(z) \ll g(z) \quad \text{per } z \rightarrow z_0.$$

§194 *Integrali di Laplace* Un integrale è detto di Laplace se ha la forma

$$F(\lambda) = \int_a^b e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx \quad (6.103)$$

dove assumiamo che $\lambda > 0$. Tipicamente, λ è un parametro grande e siamo interessati nell'andamento asintotico dell'integrale quando $\lambda \rightarrow \infty$. Osserviamo che possiamo scrivere $F(\lambda)$ nella forma

$$F(\lambda) = \frac{1}{\lambda} \int_a^b \frac{f(x)}{\varphi'(x)} \left(\frac{d}{dx} e^{\lambda\varphi(x)} \right) dx \quad (6.104)$$

Integrando per parti

$$F(\lambda) = \underbrace{e^{\lambda\varphi(x)} \frac{f(x)}{\lambda\varphi'(x)} \Big|_a^b}_{\text{termine di bordo}} - \underbrace{\frac{1}{\lambda} \int_a^b \frac{d}{dx} \left(\frac{f(x)}{\varphi'(x)} \right) e^{\lambda\varphi(x)} dx}_{\text{termine integrale}}$$

Se il termine integrale è asintoticamente più piccolo del termine di bordo, cioè

$$\text{termine integrale} = o(\text{termine di bordo})$$

quando $\lambda \rightarrow \infty$, allora

$$F(\lambda) \sim \underbrace{e^{\lambda\varphi(x)} \frac{f(x)}{\lambda\varphi'(x)} \Big|_a^b}_{\text{termine di bordo}}$$

e abbiamo così un'utile approssimazione dell'integrale quando $\lambda \rightarrow \infty$. In generale, tuttavia, questo metodo non funziona, perché la precedente approssimazione vale solo se $\varphi'(x)$ non si annulla.

Consideriamo la seguente situazione: $\varphi(x)$ ha un massimo globale per $x = c$, con $a \leq c \leq b$. Allora è soltanto l'intorno di c che fornisce il contributo dominante all'integrale quando $\lambda \rightarrow \infty$. Questo fenomeno può essere illustrato considerando l'integrale

$$\int_0^\infty e^{\lambda(\ln r - r)} dr$$

dove $\varphi(r) = (\ln r - r)$ ha un massimo per $r = 1$. Se riportiamo, come in la figura 6.8, la funzione integranda per valori crescenti di λ , vediamo che è la regione intorno a $r = 1$ che contribuisce maggiormente all'integrale.

§195 *Metodo di Laplace* (1) Possiamo approssimare $F(\lambda)$ con $F(\lambda; \epsilon)$ dove

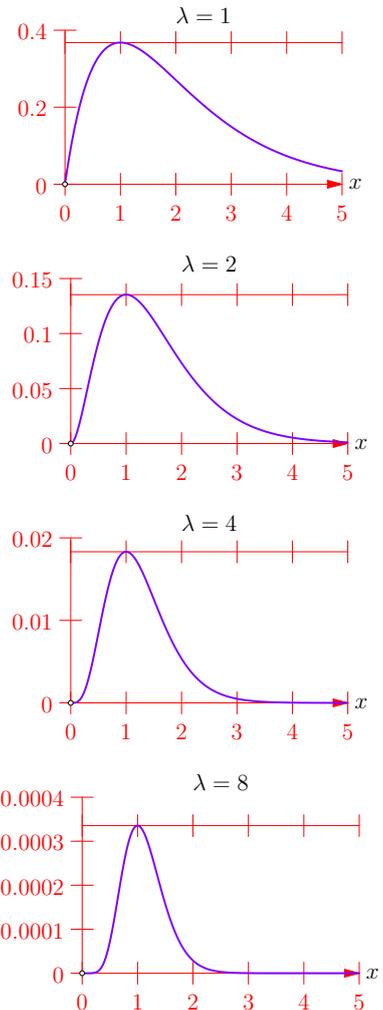


Figura 6.8: Grafici della funzione

$$\varphi(r) = e^{\lambda(\ln r - r)}$$

per diversi valori di λ .

$$F(\lambda; \epsilon) = \begin{cases} \int_{c-\epsilon}^{c+\epsilon} e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx, & \text{se } a < c < b \\ \int_a^{a+\epsilon} e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx, & \text{se } c = a \\ \int_{b-\epsilon}^b e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx, & \text{se } c = b \end{cases}$$

dove ϵ è *arbitrario* (solo soggetto al vincolo che ciascuno dei sotto-intervalli di integrazione sia contenuto in $[a, b]$). Questo passo è giustificato se l'asintotica di $F(\lambda; \epsilon)$, quando $\lambda \rightarrow \infty$, *non dipende* da ϵ ed è *identica* all'asintotica di $F(\lambda)$ quando $\lambda \rightarrow \infty$. Queste due condizioni sono in effetti verificate. Consideriamo per esempio il caso $a < c < b$.

I termini

$$\left| \int_a^{c-\epsilon} e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx \right| + \left| \int_{c+\epsilon}^b e^{\lambda\varphi(x)} f(x) dx \right|$$

sono dominati da $F(\lambda)$, quando $\lambda \rightarrow \infty$, perché $e^{\lambda\varphi(x)}$ è esponenzialmente piccolo quando è confrontato con $e^{\lambda\varphi(c)}$ in $a \leq x \leq c - \epsilon$ e $c + \epsilon \leq x \leq b$. In altre parole, cambiare i limiti di integrazione e passare da $F(\lambda)$ a $F(\lambda; \epsilon)$ introduce *errori esponenzialmente piccoli*.

(2) Consideriamo $F(\lambda) \sim F(\lambda; \epsilon)$ e facciamo le approssimazioni:

- Se $\varphi'(c) = 0$ per $a \leq c \leq b$ e $\varphi''(c) \neq 0$ allora

$$\begin{aligned} f(x) &\approx f(c) \\ \varphi(x) &\approx \varphi(c) + \frac{1}{2}\varphi''(c)(x-c)^2 \end{aligned}$$

- Se $c = a$ o $c = b$ e $\varphi'(c) \neq 0$, facciamo le approssimazioni

$$\begin{aligned} f(x) &\approx f(c) \neq 0 \\ \varphi(x) &\approx \varphi(c) + \varphi'(c)(x-c) \end{aligned}$$

(3) Dopo aver fatto le approssimazioni precedenti, estendiamo gli estremi di integrazione da $-\infty$ a ∞ per valutare gli integrali (questa operazione è legittima perché introduce soltanto errori esponenzialmente piccoli).

- Se $\varphi'(c) = 0$ per $a < c < b$, dobbiamo avere $\varphi''(c) < 0$ ($x = c$ è un massimo) e quindi, per $\lambda \rightarrow \infty$,

$$F(\lambda) \approx \int_{c-\epsilon}^{c+\epsilon} e^{\lambda[\varphi(c) + \frac{1}{2}\varphi''(c)(x-c)^2]} f(c) dx \sim f(c) e^{\lambda\varphi(c)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\lambda \frac{\varphi''(c)}{2}(x-c)^2} dx \quad (6.105)$$

da cui

$$F(\lambda) = \frac{\sqrt{2}f(c)e^{\lambda\varphi(c)}}{\sqrt{-\lambda\varphi''(c)}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-u^2} du. \quad (6.106)$$

Quindi, poiché l'integrale è uguale a $\sqrt{\pi}$, per $\lambda \rightarrow \infty$ si ha

$$F(\lambda) \sim \frac{\sqrt{2\pi}f(c)e^{\lambda\varphi(c)}}{\sqrt{-\lambda\varphi''(c)}} \quad (6.107)$$

Se $\varphi'(c) = 0$ e $c = a$ o $c = b$, allora l'andamento asintotico dell'integrale è lo stesso di quello in (6.107), a parte la moltiplicazione per un fattore 1/2.

- Se $c = a$ e $\varphi'(c) \neq 0$, dobbiamo avere $\varphi'(c) < 0$, e quando $\lambda \rightarrow \infty$ si ha

$$\begin{aligned} F(\lambda) &\approx \int_a^{a+\epsilon} e^{\lambda[\varphi(a)+\varphi''(a)(x-c)]} f(a) dx \\ &\sim f(a)e^{\lambda\varphi(a)} \int_0^{\infty} e^{\lambda\varphi'(c)(x-c)} dx \end{aligned}$$

Quindi

$$F(\lambda) \sim -\frac{f(a)e^{\lambda\varphi(a)}}{\lambda\varphi'(a)}$$

Se $c = b$ e $\varphi'(c) \neq 0$, dobbiamo avere $\varphi'(c) < 0$, e un argomento simile al precedente implica che quando $\lambda \rightarrow \infty$ si ha

$$F(\lambda) \sim \frac{f(b)e^{\lambda\varphi(b)}}{\lambda\varphi'(b)}$$

Fine della descrizione del metodo di Laplace. Adesso due osservazioni.

1. Se $\varphi(x)$ raggiunge il suo massimo globale in diversi punti in $[a, b]$, allora spezziamo l'integrale in intervalli che contengono solo un punto, li trattiamo indipendentemente usando il metodo appena descritto e poi sommiamo tutti i contributi.
2. Se il massimo globale è tale che tutte le derivate di φ sono nulle fino alla derivata m -esima, che è non nulla, allora lo sviluppo in serie sarà $\varphi(x) \approx \varphi(c) + \frac{1}{m!} \varphi^{(m)}(c)(x-c)^m$.

ESEMPIO: LA FORMULA DI STIRLING Vogliamo determinare l'andamento asintotico della funzione Gamma

$$\Gamma(z+1) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} e^{-t} t^z dt,$$

quando $z \rightarrow \infty$. In primo luogo, notiamo che possiamo scrivere

$$\Gamma(z+1) = \int_0^{\infty} e^{-t+z \ln t} dt.$$

In secondo luogo, ci riconduciamo ad un integrale di Laplace standard, facendo la sostituzione $t = zr$ (questo ha in effetti lo scopo di creare un massimo globale per φ),

$$\begin{aligned} \Gamma(z+1) &= \int_0^{\infty} e^{-zr+z \ln z+z \ln r} z dr \\ &= z^{z+1} \int_0^{\infty} e^{z(-r+\ln r)} dr \end{aligned}$$

Quindi $f(r) = 1$ e $\varphi(r) = -r + \ln r$. Si ha $\varphi'(r) = -1 + \frac{1}{r}$ e $\varphi''(r) = -\frac{1}{r^2}$, per $r > 0$. Ne concludiamo che φ ha un massimo globale per $r = 1$ e che $\varphi''(1) = -1$. Applichiamo la (6.107):

$$\Gamma(z+1) \sim z^{z+1} \frac{\sqrt{2\pi} e^{-z}}{\sqrt{z}} = \sqrt{2\pi z} z^z e^{-z}$$

Poiché $\Gamma(n+1) = n!$ per n intero positivo², la formula precedente, per n intero positivo, diventa l'usuale formula di Stirling per il fattoriale:

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$$

²(1) Dalla definizione della funzione Gamma, mediante integrazione per parti, si dimostra che $\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)$;
(2) $\Gamma(1) = \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1$. Da queste due proprietà segue, per induzione, che $\Gamma(n+1) = n!$.

7

Transizioni di fase

Indice

| | | |
|-----|---|-----|
| 7.1 | <i>Diagrammi di fase, transizioni di fase e singolarità</i> | 143 |
| 7.2 | <i>Teoria di van der Waals in forma moderna</i> | 145 |
| 7.3 | <i>Teoria di campo medio di Curie-Weiss</i> | 151 |
| 7.4 | <i>Teoria di Landau</i> | 159 |
| 7.5 | <i>Teoria di Ornstein e Zernike in forma moderna</i> | 162 |
| 7.6 | <i>L'argomento di Peierls</i> | 166 |
| 7.7 | <i>La dualità di Kramers e Wannier</i> | 172 |
| 7.8 | <i>La soluzione di Onsager</i> | 176 |
| 7.9 | <i>Le origini del problema del punto critico</i> | 177 |

7.1 *Diagrammi di fase, transizioni di fase e singolarità*

§196 *Diagrammi di fase e transizioni di fase* Quando l'ambiente intorno ad un materiale viene modificato, ad esempio variando la temperatura o la pressione, il materiale può subire una transizione di fase, che è il cambiamento da uno stato della materia in un'altra. La figura (7.1) mostra un esempio di un diagramma di fase, un quadro che indica dove avvengono le transizioni di fase rispetto alle variabili che descrivono l'ambiente esterno in cui si trova il materiale.

La teoria delle transizioni di fase è stato sviluppato da J. Willard Gibbs verso la fine dell'Ottocento. Gibbs definì una transizione di fase qualunque cambiamento singolarità nelle proprietà termodinamiche del sistema, quanto i parametri dell'ambiente sono variati. In seguito questa caratterizzazione matematica, in termini di singolarità, ebbe molte implicazioni profonde per la descrizione delle transizioni di fase. Un salto discontinuo nelle quantità termodinamiche fondamentali è chiamato transizione di fase del primo ordine, mentre un

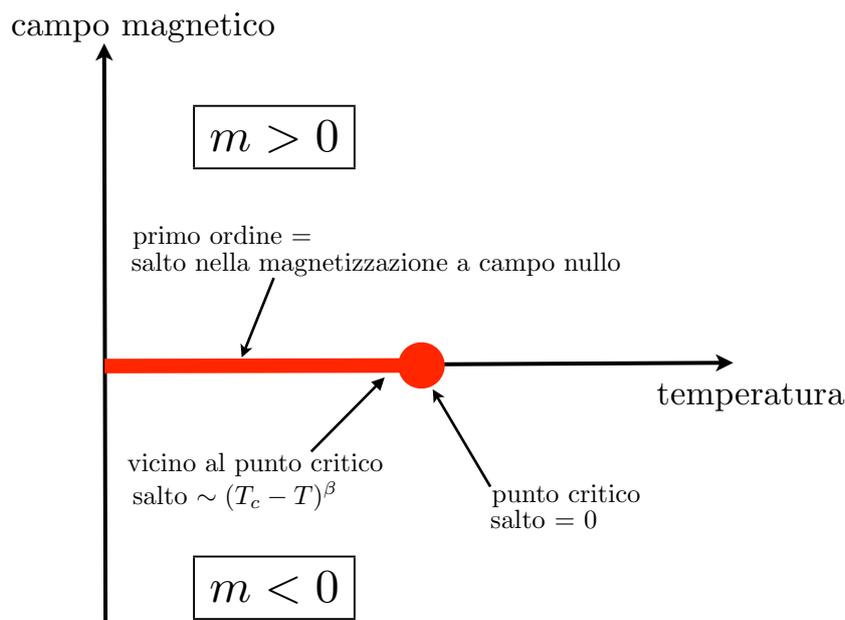


Figura 7.1: Diagramma di fase per un ferromagnete. Il caso illustrato è quello in cui la magnetizzazione può puntare in una delle due direzioni possibili, diametralmente opposte tra loro. L'ascissa è la temperatura e l'ordinata è il campo magnetico applicato al materiale dall'esterno. Il segmento di linea spessa (in rosso) è a campo magnetico nullo, e comprende le temperature inferiori alla temperatura critica T_c . Lungo questo segmento di linea vi è una transizione di fase del primo ordine. La magnetizzazione è positiva sopra questo segmento di linea, e negativa sotto. Come il campo magnetico passa lo zero lungo questo segmento, la magnetizzazione fa un salto cambiando segno. Questo salto è la transizione di fase del primo ordine. Il punto grosso alla fine del segmento indica una transizione di fase continua (o del secondo ordine). La posizione di tale transizione è chiamato punto critico. A campo magnetico nullo e temperature superiori a questo punto critico, la magnetizzazione è rigorosamente zero. Il salto è scomparso. In questo punto vi è una transizione di fase continua. Appena sotto questo punto il salto va come $(T_c - T)^\beta$, dove β è un esponente (da non confondersi con la temperatura inversa) detto esponente critico.

loro cambiamento continuo ma non analitico è definito come una transizione di fase continua (o del secondo ordine).

§197 Singolarità nel limite termodinamico L'energia libera per particella è

$$-\beta f = \frac{1}{N} \log \mathcal{Z},$$

dove \mathcal{Z} è la funzione di partizione. Quindi, da un punto di vista matematico, lo studio delle transizioni di fase è ricondotto alla ricerca delle singolarità di $\frac{1}{N} \log \mathcal{Z}$ come funzione della temperatura.

Nella prima parte del ventesimo secolo, si riteneva che questa ricerca fosse vana, sulla base del seguente argomento:

1. La funzione di partizione è una somma di $e^{-\beta \mathcal{E}}$ su tutte le configurazioni.
2. La funzione esponenziale è ovunque analitica come funzione di β .
3. La somma di funzioni analitiche è analitica.
4. Quindi le transizioni di fase non possono essere caratterizzate come singolarità di $\frac{1}{N} \log \mathcal{Z}$.

Questo argomento è corretto per una somma finita di esponenziali, e stabilisce correttamente che non esistono singolarità dell'energia libera di un sistema finito. Tuttavia, per sistemi che sono al limite

termodinamico (cioè per sistemi infiniti) la somma infinita

$$-\beta f = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z}$$

può portare a singolarità. In effetti, la convergenza al limite termodinamico è veloce, in modo che il comportamento di fase è evidente già su un sistema relativamente piccolo, anche se in questo caso le singolarità risultano “smussate” per una dimensione finita del sistema.

§198 *Assenza di transizioni di fase nel limite termodinamico* Dire che la somma infinita può portare a singolarità non vuol dire che esse inevitabilmente compaiano nel limite termodinamico. In effetti, tutti e tre i modelli unidimensionali considerati nella sezione 7.6 (la catena di Ising, il gas di Tonks e il gas di Takahashi) hanno un’energia libera analitica e di conseguenza non hanno transizioni di fase.

La dimensione dello spazio in cui vive il sistema sembra dunque un fattore cruciale per l’esistenza delle transizioni di fase. A questo proposito, osserviamo che il problema della tesi di dottorato di Ising era di calcolare la temperatura critica per il sistema di spin unidimensionale e probabilmente rimase molto deluso quando scoprì che non c’era transizione di fase. Tuttavia, ottenne il suo dottorato di ricerca nel 1924 e lasciò la ricerca per diventare un agente all’ufficio brevetti e poi un maestro di scuola. Il nome di *modello di Ising* è stato coniato da R. Peierls in un articolo scritto nel 1936 dove si dimostrò che il modello di Ising bidimensionale ha una fase ferromagnetica. Intorno al 1948 Ising divenne professore di fisica alla Bradley University in Illinois e scoprì che era diventato famoso.

7.2 Teoria di van der Waals in forma moderna

§199 La teoria di van der Waals (1873) è una delle applicazioni più antiche e semplici della meccanica statistica classica. Van der Waals era interessato a comprendere i dati di Andrews (1869), che mostravano una linea di transizione di fase che separa le fasi del liquido e del vapore e che poi termina in un punto critico in cui le due diventano identicamente le stesse.

Il punto di partenza di van der Waals fu la legge dei gas perfetti $pV = NkT$, che ovviamente non mostra alcuna transizione di fase. Van der Waals allora introdusse due correzioni per descrivere ciò che aveva inferito circa i fluidi e gli atomi o molecole che li formano. In primo luogo, egli ha sostenne che le molecole non potevano avvicinarsi l’un l’altra troppo vicino a causa di una interazione repulsiva a corta distanza tra le molecole. Probabilmente basò la sua comprensione di questa repulsione sul fatto che è molto difficile comprimere

liquidi come l'acqua. Questo effetto repulsivo dovrebbe ridurre il volume disponibile per le molecole di una quantità proporzionale al numero di molecole nel sistema. Così, V nella legge del gas perfetto dovrebbe essere sostituito dal volume disponibile o efficace, $V - Nb$, dove b sta per il volume escluso attorno ad ogni molecola.

Il secondo effetto è più sottile. La pressione, p è una forza per unità di superficie prodotta dalle molecole che colpiscono le pareti del contenitore. Tuttavia, van der Waals ipotizzò che ci fosse una interazione attrattiva che tira ogni molecola verso le sue molecole vicine. Questa è la ragione fondamentale per cui una goccia di liquido è in grado di stare insieme e di mantenere una forma quasi sferica. Nel mentre le molecole si muovono verso le pareti, sono tirate indietro dalle molecole che hanno lasciato dietro di loro, e la loro velocità si riduce. A causa di questa velocità ridotta, i loro impatti impartiscono meno quantità di moto alle pareti. L'equazione di stato contiene la pressione misurata alla parete p . Questa pressione è quella prodotta dal moto molecolare all'interno del liquido, $NkT/(V - Nb)$, meno il termine di correzione proveniente dall'interazione tra le molecole vicine alle pareti. Questo termine di correzione è proporzionale alla densità delle molecole al quadrato. In simboli, la correzione è $A(N/V)^2$, dove a è proporzionale alla forza dell'interazione tra molecole. L'espressione corretta di Van der Waals per la pressione è quindi

$$P = \frac{NkT}{(V - Nb)} - A \frac{N^2}{V^2} \quad (7.1)$$

Qui, A e b sono parametri che sono diversi per fluidi differenti.

§200 Per quanto il lavoro di van Van der Waals sia anteriore all'introduzione del metodo di Gibbs, è possibile riformularlo usando tali metodi. Questo fu fatto per la prima volta da Ornstein nella sua tesi di dottorato (1908) ed è basato sull'ipotesi che la parte attrattiva dell'energia potenziale di interazione tra due particelle sia a lungo raggio.

Si consideri un gas reale con N particelle identiche di massa m , di forma sferica (per semplicità), contenute in un recipiente di volume V , e si supponga che il potenziale microscopico $\phi(r)$ di interazione tra due particelle a distanza r sia della forma

$$\phi(r) = \phi_{hc} \left(\frac{r}{r_0} \right) - \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon r}{r_0} \right)$$

dove $\phi_{hc}(r/r_0)$ è il potenziale repulsivo "hard core"

$$\phi_{hc} \left(\frac{r}{r_0} \right) = \begin{cases} 0 & \text{per } r > r_0 \\ \infty & \text{per } r \leq r_0, \end{cases}$$

mentre ϕ_0 è una funzione non negativa liscia a corto raggio (per esempio, uguale a zero per un valore di r grande ma finito o eventualmente tendente esponenzialmente a 0 quando $r \rightarrow \infty$). Qui ϵ è un parametro adimensionale che viene effettivamente utilizzato per impostare un valore variabile del raggio di interazione a $\epsilon^{-1}r_0$.

In altre parole si assume che le particelle siano sfere rigide impenetrabili di raggio r_0 che, oltre al potenziale "a nucleo duro" che garantisce l'impenetrabilità delle sfere rigide, interagiscono tramite un potenziale attrattivo che per $\epsilon \rightarrow 0$ è a raggio molto lungo e allo stesso tempo molto debole. Quando ϵ è molto piccolo e la densità del sistema è fissata al valore $\rho = N/V$, essendo N e V molto grandi, l'energia di interazione tra una particella e le altre sarà essenzialmente interamente dovuta alle particelle che sono molto distanti: quelle vicini, essendo (relativamente) poche, contribuiranno poco all'energia, perché la forza del potenziale è molto debole, essendo proporzionale a ϵ^3 . L'energia di una particella (diciamo la particella nel punto r_i) nel campo di forza delle altre è infatti

$$\sum_j \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon |r_i - r_j|}{r_0} \right) \approx \rho \int \epsilon^3 \phi_0 \left(\frac{\epsilon r}{r_0} \right) d^3 r \equiv \overline{\phi_0}$$

in modo che l'energia di una configurazione in cui le particelle non si sovrappongono sarà essenzialmente data, almeno per piccoli valori di ϵ , da

$$\mathcal{U} = -\frac{1}{2} N \rho \overline{\phi_0} \quad (7.2)$$

La quantità $\rho \overline{\phi_0}$ è talvolta chiamata campo medio a densità ρ .

Quest'ultima relazione permette di calcolare immediatamente la funzione di partizione canonica. Sia $V - Nb$ il volume disponibile per ogni particella, cioè il volume totale meno il volume occupato dalle particelle. Allora, se l'energia di una configurazione è ben approssimata dalla (7.2), la funzione di partizione canonica è approssimativamente

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= \mathcal{Z}_K \mathcal{Z}_C = (2\pi m k T)^{3N/2} \int e^{\beta \frac{1}{2} N \rho \overline{\phi_0}} \frac{d^{3N} q}{N!} \\ &= (2\pi m k T)^{3N/2} e^{\beta \frac{1}{2} N \rho \overline{\phi_0}} \frac{(V - Nb)^N}{N!} \end{aligned} \quad (7.3)$$

dove si è fatta una approssimazione circa l'integrazione su q (in effetti, l'integrale sulle configurazioni di N particelle che sono vincolate a rimanere ad una distanza r_0 tra loro è una quantità non banale, ma non entreremo nei dettagli di una trattazione più rigorosa).

Se si accetta l'eq. (7.3), allora l'equazione di stato può essere calcolata facilmente. Per l'eq. (6.29),

$$\beta p = \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial V} = \frac{\partial \log \mathcal{Z}_C}{\partial V}$$

e

$$\log \mathcal{Z}_C = \beta \frac{N^2}{2V} \bar{\phi}_0 + N \log(V - Nb) - \log N!.$$

ne segue che

$$\beta p = -\frac{\beta N^2 \bar{\phi}_0}{2V^2} + \frac{N}{V - Nb} = -\frac{\beta \bar{\phi}_0}{2v^2} + \frac{1}{v - b}$$

dove $v = V/N$ è il volume per particella. Questa equazione coincide con l'usuale l'equazione di stato di van de Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = kT \quad (7.4)$$

o nella forma (7.1) per $a = \bar{\phi}_0/2$ e $A = aN_A^2$. Questa derivazione dell'equazione di van de Waals giustifica la qualificazione, che di solito si dà ad essa, di teoria di campo medio.

La discussione sopra mostra che l'equazione di van der Waals può essere esatta solo se l'interazione ha raggio estremamente lungo e allo stesso tempo abbastanza debole per avere un integrale $\bar{\phi}_0$ diverso da zero in modo che sia corrispondentemente così piccolo che qualsiasi contributo individuale di una particella all'energia potenziale di una particella data è trascurabile, a parte, naturalmente, l'energia repulsiva a corto raggio.

§201 L'equazione di van der Waals permette di comprendere bene il processo di liquefazione dei gas. Per ogni gas esiste una temperatura T_c , detta temperatura critica, che rappresenta in un certo senso la frontiera del processo di liquefazione: se $T > T_c$ non è possibile liquefare il gas, anche comprimendolo a pressioni elevatissime; se $T < T_c$ è possibile liquefare il gas se lo si comprime fino a una pressione opportuna, che è tanto più bassa quanto più è bassa la temperatura. Si veda la fig. 7.2.

Per ottenere il punto critico (cioè i parametri T_c , V_c e p_c), possiamo imporre le due condizioni:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T_{\text{cost}}} = 0, \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T_{\text{cost}}} = 0$$

ottenendo così un sistema di equazioni dalle quali si ricavano:

$$V_c = 3nb, \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Inoltre, si può scegliere di misurare la temperatura, la pressione e il volume in termini dei corrispondenti valori critici, introducendo i seguenti rapporti:

$$\mathcal{T} = \frac{T}{T_c}, \quad \mathcal{V} = \frac{V}{V_c}, \quad \mathcal{P} = \frac{P}{P_c}$$

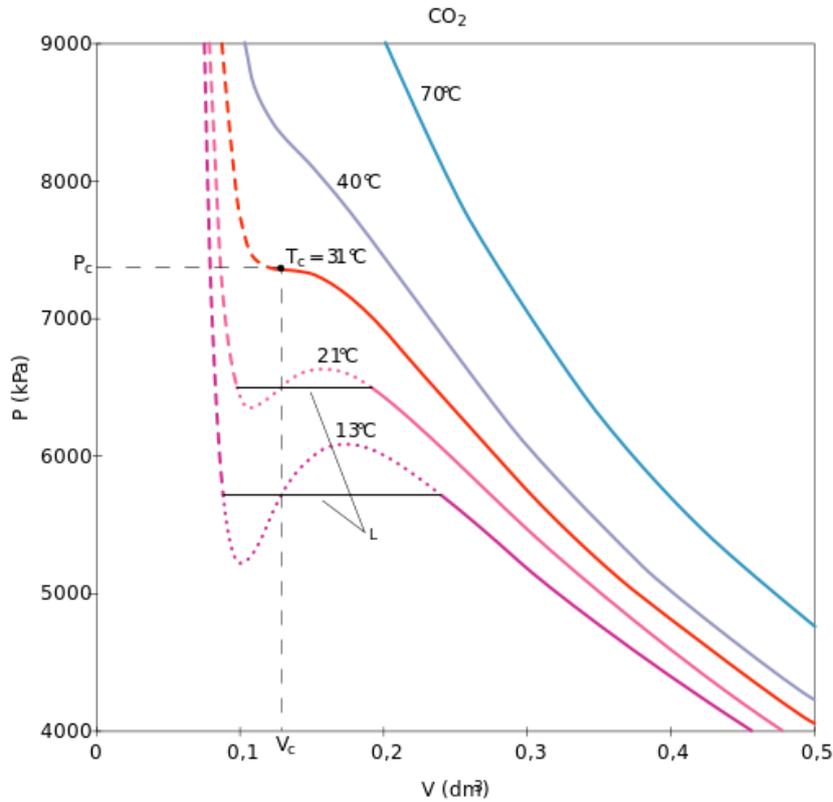


Figura 7.2: Esempio della legge di van der Waals applicata alla liquefazione dei gas attraverso le isoterme del biossido di carbonio (CO₂) a varie temperature. Legenda: P = pressione; V = volume; T = temperatura; P_c, V_c, T_c = valori critici; tratti di isoterma: continuo = gas; tratteggiato = liquido; punteggiato = previsione teorica al punto di liquefazione; L = punto di liquefazione

Si ottiene così un'equazione "universale", indipendente dalla natura del fluido che viene considerato:

$$\left(p + \frac{3}{v^2}\right) \left(v - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}T \quad (7.5)$$

Questa equazione è chiamata *legge degli stati corrispondenti*. Dà buoni risultati se non si è troppo vicino alla temperatura critica. Più in particolare, risulta dall'equazione di van der Waals che per T abbastanza vicino a T_c , la differenza tra il volume specifico del gas e il volume specifico del liquido si annulla come una potenza di $|T - T_c|$:

$$v_{\text{gas}} - v_{\text{liq}} \sim |T - T_c|^\beta$$

(β non è la temperatura inversa). Dall'equazione di van der Waals risulta che $\beta = 1/2$ (come si può vedere facilmente). Sperimentalmente, si può osservare che questa grandezza effettivamente si comporta come una potenza di $|T - T_c|$, ma con un esponente β più vicino a $1/3$ che a $1/2$. È inoltre interessante notare che il valore di questo esponente è apparentemente lo stesso (entro gli errori sperimentali) per liquidi differenti e che l'equazione di stato ha una forma apparentemente universale, come visibile in figura 7.3

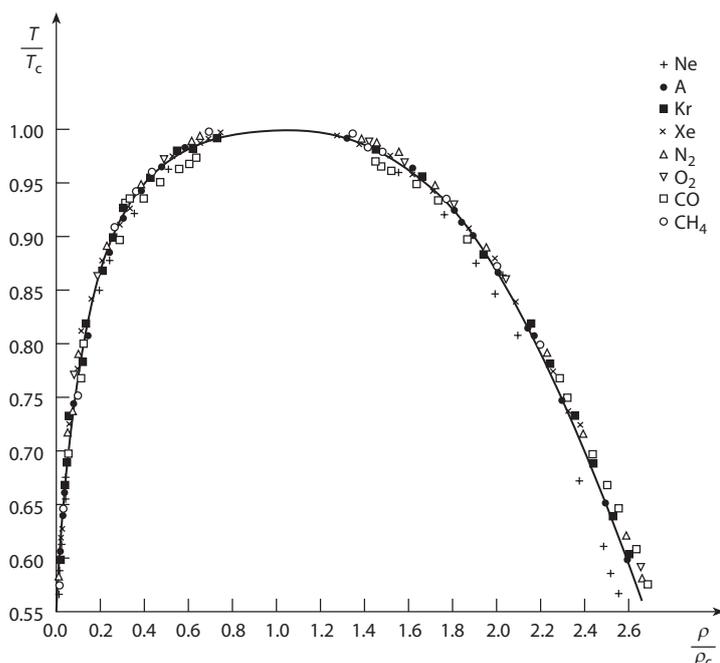


Figura 7.3: Curva di coesistenza di ρ/ρ_c come funzione di T/T_c per otto fluidi in prossimità della temperatura critica. La curva continua corrisponde a $\rho_{\text{liq, gas}} - \rho_c$, con $\beta = 1/3$.

§202 Regola di Maxwell L'equazione di stato di van der Waals predice le transizioni di fase, ma anche i fenomeni di compressibilità negativa e metastabilità. La compressibilità negativa può essere eliminato dalla costruzione di Maxwell.

In equilibrio termodinamico, condizione necessaria per la stabilità è che la pressione non aumenti con il volume, ma questo requisito è violato dall'eq. di van der Waals. La costruzione di Maxwell è un modo di colmare questa lacuna. La riduzione in pressione della parte destra della curva di fig. 7.4 descrive un gas diluito, mentre la sua parte sinistra descrive un liquido. La parte intermedia della curva di fig. 7.4 sarebbe corretta, se queste due parti si potessero unire in modo continuo, cioè se il sistema potesse rimanere spazialmente uniforme anche in questa regione, con una densità ben definita. Ma questo non è ciò che accade. Se il volume di un recipiente contenente una quantità fissa di liquido si espande a temperatura costante, si arriva a un punto in cui parte del liquido bolle e il sistema è costituito da due fasi ben distinte (transizione di fase del primo ordine). Mentre questa coesistenza di due fasi si mantiene man mano che il volume continua ad aumentare, la pressione rimane costante. Essa si riduce di nuovo dopo che tutto il liquido è evaporato e il gas si espande. Così la parte sinusoidale della isoterma è sostituita da una linea orizzontale (linea rossa in fig. 7.4). Secondo la costruzione Maxwell (o "regola di

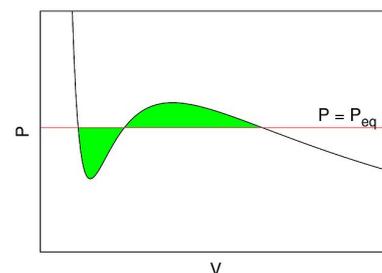


Figura 7.4: Costruzione di Maxwell.

area uguale”), l’altezza della linea orizzontale è tale che le due aree verdi in fig. 7.4 sono uguali. La costruzione di Maxwell deriva dalla condizione che *le energie libere di Gibbs del gas e del liquido devono essere uguali quando esse coesistono*.

Nonostante la regola di Maxwell, è difficile evitare la sgradevole sensazione che in qualche modo si sta facendo qualcosa di sbagliato. La situazione può essere dipanata se si presta attenzione che nella derivazione dell’eq. di van der Waals sono coinvolti due limiti: il limite termodinamico e il limite di raggio infinito del potenziale $\epsilon \rightarrow 0$. L’ordine dei limiti è importante. Se tratta con più cura matematica l’integrazione su q nella (7.3) e si prendono i limiti nel giusto ordine (il limite $\epsilon \rightarrow 0$ dopo il limite termodinamico), si può dimostrare che l’equazione di stato che si ottiene ha le desiderate proprietà di stabilità e coincide con l’eq. di van der Waals “curata” dalla regola di Maxwell.

7.3 Teoria di campo medio di Curie-Weiss

Nel 1895, Pierre Curie notò che il comportamento di un ferromagnete ha una stretta analogia a quello di un fluido. Più tardi, nel 1907, Pierre Weiss trasformò questa osservazione in una teoria.

La teoria di Curie-Weiss dei sistemi magnetici si basa su un’approssimazione di *campo medio* analoga a quella di van der Waals. Più precisamente, quando l’interazione nella (6.76) è a lungo raggio, cioè J_{ij} non decade rapidamente con la distanza $|i - j|$ tra gli spin, ciascun spin, in media, interagisce con un campo medio prodotto da tutti gli altri spin. Nella sua forma più semplice, la teoria di Curie-Weiss, o teoria di campo medio, come di solito è chiamata, assume che le costanti di accoppiamento nella (6.76) siano indipendenti da i e j e quindi che l’energia di interazione abbia la forma

$$\mathcal{E} = -\frac{J}{N} \sum_{1 \leq i < j \leq N} \sigma_i \sigma_j - h \sum_{i=1}^N \sigma_i, \quad (7.6)$$

dove N^{-1} nell’equazione (7.6) è richiesto per l’esistenza del limite termodinamico. Il modello con energia di interazione (7.6) è usualmente chiamato *modello di Curie-Weiss*. Per la discussione presente del modello assumeremo che $J > 0$, cioè che il sistema sia ferromagnetico.

§203 Per valutare la funzione di partizione, per prima cosa riscriviamo l’energia d’interazione in una forma simmetrica:

$$\mathcal{E} = -\frac{J}{2N} \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i \right)^2 + \frac{J}{2} - h \sum_{i=1}^N \sigma_i$$

Questa formula segue da $\sigma_i^2 = 1$. Adesso, semplifichiamo le notazioni: poniamo

$$M = \sum_{i=1}^N \sigma_i \quad (\text{magnetizzazione}).$$

L'energia può quindi essere scritta nel seguente modo

$$\mathcal{E} = -\frac{J}{2N}M^2 + \frac{J}{2} - hM$$

La funzione di partizione (6.79) diventa

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma} e^{-\beta\mathcal{E}} = e^{-\frac{K}{2}} \sum_{\sigma} e^{[\frac{K}{2N}M^2 + BM]} \quad (7.7)$$

dove per comodità abbiamo posto

$$K = \beta J \quad \text{e} \quad B = \beta h.$$

Se non ci fosse termine quadratico in M , sarebbe facile eseguire la somma. In tal caso si avrebbe

$$\begin{aligned} \sum_{\sigma} e^{BM} &= \sum_{\sigma} e^{B\sum_{i=1}^N \sigma_i} \\ &= \sum_{\sigma_1=\pm 1, \dots, \sigma_N=\pm 1} e^{B\sigma_1} e^{B\sigma_2} \dots e^{B\sigma_N} \\ &= \underbrace{(e^B + e^{-B}) \dots (e^B + e^{-B})}_{N \text{ volte}} \\ &= (e^B + e^{-B})^N \\ &= (2 \cosh B)^N \end{aligned} \quad (7.8)$$

In effetti, possiamo ricondurci ad un termine lineare con un trucco basato su integrali gaussiani: si consideri l'identità

$$e^{A^2/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + Ax} dx$$

ottenuta completando i quadrati. Se poniamo

$$A = \sqrt{\frac{K}{N}} M$$

nella somma a secondo membro della (7.7), otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= e^{-\frac{K}{2}} \sum_{\sigma} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \sqrt{\frac{K}{N}} Mx} dx e^{BM} \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \sqrt{\frac{K}{N}} Mx + BM} dx \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + \left[\sqrt{\frac{K}{N}} x + B\right] M} dx \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} \left\{ \sum_{\sigma} e^{\left[\sqrt{\frac{K}{N}} x + B\right] M} \right\} dx \end{aligned}$$

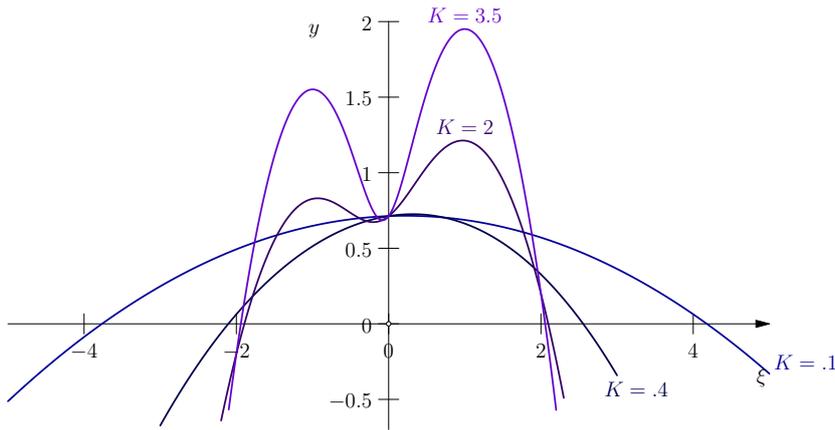


Figura 7.5: Grafici della funzione

$$\varphi(\xi) = -\frac{1}{2}(\beta J)\xi^2 + \log \{2 \cosh [K\xi + \beta h]\}$$

per diversi valori di $K = \beta J$. le curve per $K = 0.1$ e $K = 0.4$ hanno un solo massimo per $\xi = 0$, mentre le altre due curve, per $K = 2$ e per $K = 3.5$, hanno due massimi, uno negativo e uno positivo, ma un solo massimo globale per $\xi = m_0$ positivo.

Usando la (7.8), otteniamo

$$\begin{aligned} \mathcal{Z} &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2} \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{K}{N}} x + B \right) \right]^N dx \\ &= e^{-\frac{K}{2}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2/2 + N \log \left[2 \cosh \left(\sqrt{\frac{K}{N}} x + B \right) \right]} dx \end{aligned}$$

§204 Con il cambiamento di variabili

$$\xi = \frac{x}{\sqrt{KN}}$$

possiamo ricondurre \mathcal{Z} ad un integrale di Laplace standard:

$$\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{KN}{2\pi}} e^{-\frac{K}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-N[K/2]\xi^2 + N \log \{2 \cosh [K\xi + B]\}} d\xi$$

Abbiamo cioè

$$\mathcal{Z} = \sqrt{\frac{KN}{2\pi}} e^{-\frac{K}{2}} I(N)$$

dove

$$I(N) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{N\varphi(\xi)} d\xi \tag{7.9}$$

e

$$\varphi(\xi) = -\frac{1}{2}K\xi^2 + \log 2 + \log [\cosh (K\xi + B)] \tag{7.10}$$

Secondo il metodo di Laplace è l'andamento nell'intorno del massimo globale $\xi = m$ che domina l'integrale: gli altri massimi danno contributi esponenzialmente piccoli nel limite $N \rightarrow \infty$.

Gli zeri della derivata della funzione $\varphi(m)$ sono dati dall'equazione

$$\varphi'(\xi) = -K\xi + K \tanh (K\xi + B) = 0.$$

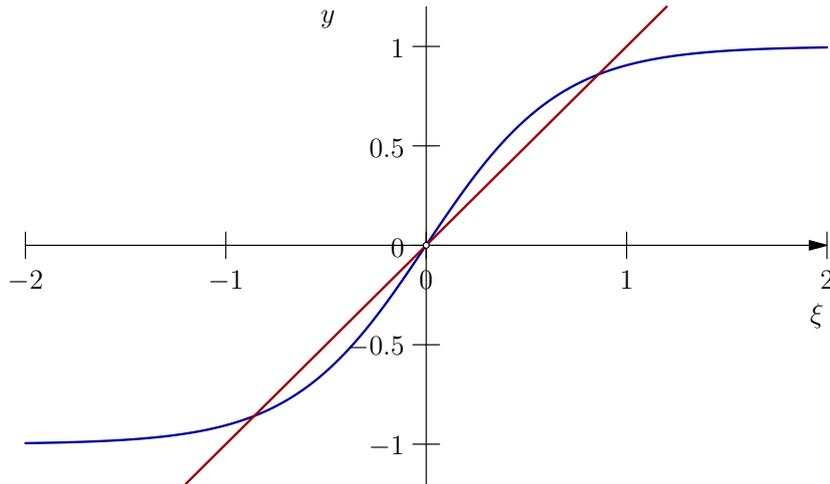


Figura 7.6: Grafici delle funzioni $y = \zeta$ e $y = \tanh(\beta\zeta + \beta h)$; ($h \ll 1$).

Dunque il punto di massimo globale $\zeta = m$ è una delle soluzioni dell'equazione

$$\zeta = \tanh(\beta\zeta + \beta h), \quad (7.11)$$

avendo sostituito $K = \beta J$ e $B = \beta h$.

Assumendo che il campo h sia positivo ma di entità trascurabile, risolviamo questa equazione con metodo grafico, studiando l'intersezione delle curve $y = \zeta$ e $y = \tanh(\beta\zeta + \beta h)$. La figura 7.6 mostra che se $K < 1$ le due curve $y = \zeta$ e $y = \tanh(K\zeta + B)$ si intersecano nello 0 e che $m = 0$ è la sola soluzione, mentre per $K > 1$, si hanno tre soluzioni. Non è difficile convincersi che il massimo assoluto è per $m = m_0 > 0$ (l'altra soluzione è $-m_0$ nel limite di B piccolo).

Applichiamo a $I(N)$ la (6.107), per $\lambda = N$ e $f(x) = 1$:

$$I(N) \sim \frac{\sqrt{2\pi} e^{N\varphi(m)}}{\sqrt{-N\varphi''(m)}}$$

da cui

$$\mathcal{Z} \sim \sqrt{\frac{K}{-\varphi''(m)}} e^{-\frac{K}{2}} e^{N\varphi(m)}, \quad (7.12)$$

dove

$$\varphi(m) = -\frac{1}{2}\beta J m^2 + \log 2 + \log [\cosh(\beta J m + \beta h)], \quad (7.13)$$

avendo sostituito $K = \beta J$ e $B = \beta h$ nella (7.10).

§205 Energia libera magnetica Dall'andamento asintotico della funzione di partizione (7.12) risaliamo all'energia libera magnetica

$$f = -\frac{1}{\beta} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \log \mathcal{Z} = -\frac{1}{\beta} \varphi(m). \quad (7.14)$$

Le variabili indipendenti della funzione f sono β (o T) e il campo magnetico h , vale a dire

$$f = f(\beta, h).$$

La variabile m è infatti, per definizione, la soluzione non negativa dell'equazione (7.11), vale a dire, essa soddisfa l'equazione di stato

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h), \quad (7.15)$$

che quindi definisce implicitamente m come funzione di β e h ,

$$m = m(\beta, h).$$

Si osservi che essendo β e h variabili intensive, l'energia libera (7.14) è analoga alla funzione di Gibbs piuttosto che alla funzione di Helmholtz.

Usiamo adesso la (6.80) per calcolare la magnetizzazione media per particella:

$$\langle M \rangle = - \left. \frac{\partial F}{\partial h} \right|_{\beta} = \frac{1}{\beta} N \left. \frac{\partial \varphi}{\partial h} \right|_{\beta}.$$

Dalla (7.13),

$$\frac{1}{\beta} \left. \frac{\partial \varphi}{\partial h} \right|_{\beta} = \tanh(\beta J m + \beta h)$$

Quindi, per la (7.27),

$$\langle M \rangle = N m, \quad (7.16)$$

vale a dire, m è la magnetizzazione media per particella all'equilibrio.

Si vede così che il massimo globale per la valutazione asintotica dell'integrale con il metodo di Laplace corrisponde proprio al valore della magnetizzazione all'equilibrio.

§206 Energia libera di Helmholtz L'energia libera di Helmholtz $\psi = \psi(\beta, m)$ è ottenuta da f per trasformata di Legendre rispetto alla variabile h :

$$\psi = f + h m. \quad (7.17)$$

Nella rappresentazione ψ della relazione termodinamica fondamentale, gli stati di equilibrio termodinamico sono caratterizzati come i minimi assoluti di $\psi = \psi(\beta, m)$.

Calcoliamo l'energia libera ψ . Dalla (7.27) abbiamo

$$h(\beta, m) = \frac{1}{\beta} \operatorname{arctanh}(m) - J m. \quad (7.18)$$

Chiamiamo ψ "energia libera di Helmholtz" perché la magnetizzazione è una variabile estensiva e quindi ψ è in effetti analoga all'energia libera $f(T, v)$ di un fluido (il volume specifico v è analogo alla magnetizzazione m , mentre il campo magnetico h è analogo alla pressione P).

Usando le (7.13), (7.14) e (7.27), otteniamo

$$\begin{aligned}\psi(\beta, m) &= f[\beta, h(\beta, m)] + h(\beta, m)m \\ &= \frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 - \frac{1}{\beta} \log [\cosh(\operatorname{arctanh} m)] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m) - Jm^2 \\ &= -\frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 - \frac{1}{\beta} \log \left[\frac{1}{\sqrt{1-m^2}} \right] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m) \\ &= -\frac{1}{2}Jm^2 - \frac{1}{\beta} \log 2 + \frac{1}{\beta} \log [\sqrt{1-m^2}] + \frac{1}{\beta} m \operatorname{arctanh}(m)\end{aligned}$$

Consideriamo adesso il differenziale di $\psi(\beta, m)$:

$$d\psi = \frac{\partial \psi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \psi}{\partial m} dm.$$

Dalla definizione di ψ , si ha $d\psi = df + hdm + mdh$, per cui

$$\frac{\partial \psi}{\partial m} = h.$$

Quindi gli estremi relativi sono dati da:

$$0 = \frac{\partial \psi(\beta, m)}{\partial m} = h(\beta, m) = \frac{1}{\beta} \operatorname{arctanh}(m) - Jm.$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo usato la (7.18). Questo risultato mostra che gli estremi relativi di ψ coincidono con le soluzioni di (7.27) con $h = 0$,

$$m = \tanh(\beta Jm),$$

mentre la loro stabilità dipende dal tipo di estremo.

§207 Energia libera efficace di Landau Nella sua teoria delle transizioni di fase, Landau introdusse un'energia libera "efficace"

$$\psi^{\text{eff}}(\beta, m, h) = \psi(\beta, m) - mh \quad (7.19)$$

dove adesso m non è necessariamente il valore della magnetizzazione all'equilibrio, ma è considerata una variabile indipendente e il valore all'equilibrio è ottenuto risolvendo l'equazione $\partial \psi^{\text{eff}} / \partial m = 0$. Poiché nella (7.19) le variabili sono tutte indipendenti, quest'ultima equazione fornisce

$$\frac{\partial \psi(\beta, m)}{\partial m} - h = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{\beta} \operatorname{arctanh}(m) - Jm - h = 0.$$

Ritroviamo così l'equazione (7.11). Dunque, in completa sintonia con il metodo di Laplace per la valutazione asintotica della funzione di partizione (7.12), il valore $\xi = m$ dove la funzione $\varphi(\xi)$ ha un massimo assoluto corrisponde al valore della magnetizzazione m che rende minima l'energia libera efficace ψ^{eff} . In particolare,

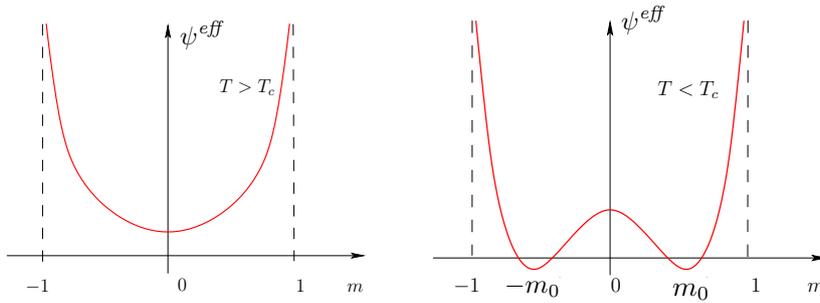


Figura 7.7: Grafici dell'energia libera efficace ψ^{eff} . A sinistra: $h = 0$ e $T > T_c$; osserviamo l'esistenza di un solo minimo per $m = 0$. A destra: $h = 0$ e $T < T_c$; osserviamo due minimi simmetrici e un massimo per $m = 0$.

- i valori di m per i quali $\psi^{eff}(\beta, m, h)$ è un minimo relativo coincidono con uno stato di equilibrio stabile;
- i valori di m per i quali $\psi^{eff}(\beta, m, h)$ è un massimo relativo coincidono con uno stato di equilibrio instabile.

In figura 7.7 riportiamo i grafici di ψ^{eff} per $h = 0$ (che in questo caso coincide con l'energia libera di Helmholtz).

§208 Transizione di fase Riprendiamo il grafico della figura 7.6: se $\beta J < 1$, $m = 0$ è la sola soluzione, mentre per $\beta J > 1$, il massimo assoluto è per $m = m_0 > 0$. Dunque per $\beta_c J = 1$ si ha una *transizione di fase*: per $\beta J < 1$ lo stato di equilibrio è quello di una magnetizzazione media nulla, mentre per $\beta J > 1$ si ha una magnetizzazione spontanea $m = m_0$ anche nel limite del campo magnetico esterno che tende a zero. La temperatura critica

$$T_c = J/k, \quad (7.20)$$

rappresenta il cosiddetto "punto di Curie" e

$$m = \begin{cases} 0 & \text{quando } T > T_c \\ m_0 & \text{quando } T < T_c \end{cases} \quad (7.21)$$

dove $m_0 = m_0(T)$ è la soluzione positiva della (7.27) per $h = 0$, cioè la soluzione dell'equazione

$$m_0 = \tanh(\beta J m_0). \quad (7.22)$$

La magnetizzazione m in funzione della temperatura è mostrata nella figura 7.8.

Nella figura 7.9, che rappresenta il comportamento della magnetizzazione di equilibrio m in funzione del campo esterno h osserviamo che per $T < T_c$ la funzione presenta una discontinuità in $h = 0$, mentre per $T > T_c$ la funzione è continua e in $h = 0$ si annulla.

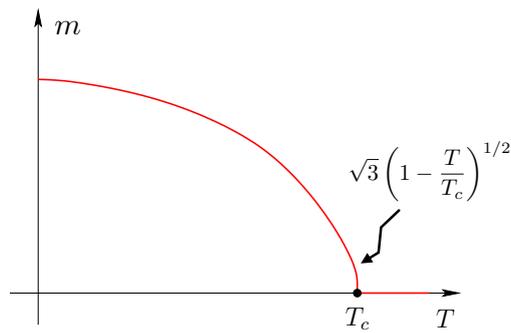


Figura 7.8: Comportamento della magnetizzazione m in funzione della temperatura T per $h = 0$ nella teoria di Curie-Weiss. L'andamento nell'intorno sinistro del punto critico è dato dalla formula (7.23) sotto.

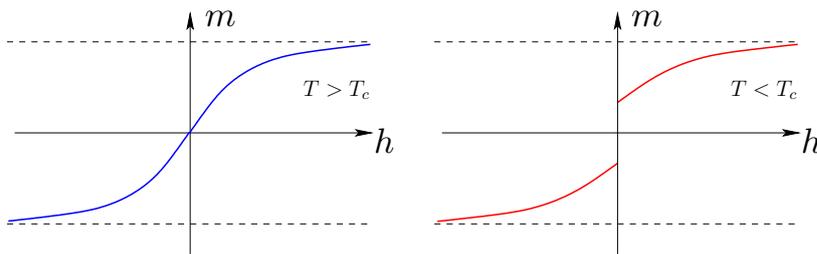


Figura 7.9: Comportamento della magnetizzazione m in funzione del campo esterno h , nel caso $T > T_c$ (blu) e $T < T_c$ (rosso).

§209 Esponenti critici Nell'intorno del punto critico $T_c = J/k$, la magnetizzazione m_0 è piccola, così possiamo espandere la tangente iperbolica¹ nella (7.22) e ottenere

$$m_0 = \beta J m_0 - \frac{(\beta J m_0)^3}{3} + \dots \quad \text{per } T \rightarrow T_c-,$$

cioè

$$1 \sim \frac{T_c}{T} - \frac{1}{3} \left(\frac{T_c}{T} \right)^3 m_0^2$$

che dà

$$m_0^2 \sim 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \left(\frac{T_c}{T} - 1 \right) = 3 \frac{T^2}{T_c^3} (T_c - T).$$

L'andamento della magnetizzazione nell'intorno sinistro del punto critico è dunque

$$m_0 \sim (T_c - T)^{1/2}. \tag{7.23}$$

Il comportamento della magnetizzazione vicino al punto critico è del tipo

$$m_0 \sim (T_c - T)^\beta \tag{7.24}$$

e l'esponente β (da non confondere con la temperatura inversa) è un numero frazionario detto *esponente critico*. L'equazione (7.23) mostra

¹ Ricordiamo che

$$\tanh x = x - \frac{x^3}{3} + \frac{2x^5}{15} - \frac{17x^7}{315} + \dots$$

che l'esponente critico della magnetizzazione per la teoria di campo medio è $\beta = 1/2$.

La suscettività magnetica isoterma definita da

$$\chi = \left. \frac{\partial m}{\partial h} \right|_T \quad (7.25)$$

è l'analogo magnetico della compressibilità isoterma dei fluidi.

Dall'equazione (7.11),

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h)$$

otteniamo

$$\frac{dm}{dh} = \left[1 - \tanh^2(\beta J m + \beta h) \right] \left[\beta J \frac{dm}{dh} + \beta \right] = (1 - m^2) \left[\beta J \frac{dm}{dh} + \beta \right],$$

da cui,

$$\chi = \frac{dm}{dh} = \frac{\beta(1 - m^2)}{1 - \beta J(1 - m^2)}.$$

A campo magnetico nullo per $T > T_c$, $m = 0$ e quindi

$$\chi|_{h=0} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \chi = \frac{\beta}{1 - \beta J} = \frac{1}{k} (T - T_c)^{-1} \quad \text{per } T > T_c$$

A campo magnetico nullo per $T < T_c$, possiamo usare la (7.23) e ottenere

$$\chi|_{h=0} = \lim_{h \rightarrow 0^+} \chi = \frac{1}{2k} (T_c - T)^{-1} \quad \text{per } T > T_c$$

Deduciamo allora che gli esponenti critici γ e γ' per la suscettività magnetica,

$$\chi|_{h=0} = \begin{cases} (T - T_c)^{-\gamma} & \text{per } T > T_c \\ (T_c - T)^{-\gamma'} & \text{per } T < T_c \end{cases} \quad (7.26)$$

sono $\gamma = \gamma' = 1$.

$$m = \tanh(\beta J m + \beta h), \quad (7.27)$$

7.4 Teoria di Landau

§210 La teoria di campo medio ci permette di ottenere una espressione approssimata per le proprietà termodinamiche del sistema considerato. Se, tuttavia, vogliamo puntare all'obiettivo più limitato di descrivere il comportamento del sistema in prossimità del punto critico, possiamo ricorrere ad una teoria che è formalmente semplice e più facilmente generalizzabile: la teoria di Landau.

Nel suo lavoro del 1937, Landau generalizzò il lavoro di van der Waals, Curie, Weiss e altri che lo avevano preceduto. Come i suoi predecessori, anche Landau fu colpito dalla profonda connessione tra i diversi problemi di transizione di fase. Partendo dal riconoscimento che ogni transizione di fase è una manifestazione di una rottura di simmetria, usò il parametro d'ordine per descrivere la natura e la portata della rottura della simmetria. Landau scrisse un'espressione per un quantità termodinamico, l'energia libera, in funzione del parametro d'ordine. Analizzò la situazione vicino al punto critico, in modo da poter semplificare la teoria assumendo che il parametro d'ordine fosse piccolo. Usò poi le simmetrie del parametro per limitare ulteriormente i possibili comportamenti dell'energia libera. Nel caso più semplice, trovò che il risultato dipendeva due parametri. Un parametro $t = 1 - T_c/T$ misura la deviazione dalla temperatura critica, mentre l'altro, h , l'analogo del campo magnetico esterno per un ferromagnete, misura l'estensione della rottura di simmetria da parte dei campi esterni. Landau poi calcolò un'equazione per il parametro d'ordine utilizzando il risultato termodinamico che l'energia libera è minima all'equilibrio termodinamico. Nel calcolare il valore del parametro d'ordine che dà luogo a tale minimo, trovò una equazione cubica per il parametro d'ordine. Questa equazione può essere specializzato al caso in cui non vi è alcuna rottura di simmetria esterna. La sua equazione prevede un salto nel parametro d'ordine come nelle teorie di campo medio dei suoi predecessori.

§211 Esponiamo nel dettaglio la teoria di Landau. La prima ipotesi è l'esistenza di un'energia libera efficace ψ^{eff} , funzione del parametro d'ordine (per un sistema magnetico, la magnetizzazione m), come nell'equazione (7.19). Attribuiremo adesso alle variabili che compaiono nella (7.19) un carattere generale e scriveremo

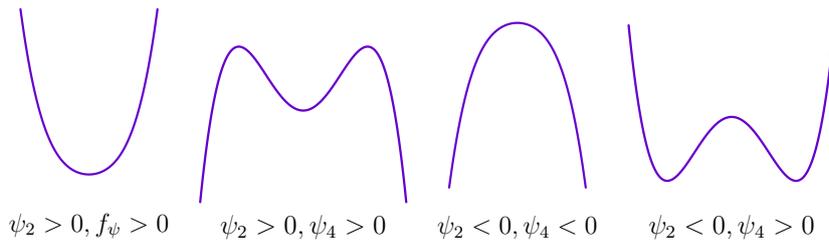
$$\psi^{eff} = \psi^{eff}(T, h, \eta, N) = \psi(T, \eta, N) - \eta h, \quad (7.28)$$

dove η denota il parametro d'ordine (che può essere la magnetizzazione m per un sistema magnetico o, per un fluido, la differenza di densità tra la fase solida e quella liquida); T denota le variabili intensive: la sola temperatura per un sistema magnetico o la coppia temperatura T e pressione P per un fluido; N denota il numero di costituenti o più in generale il vettore $N = (N_1, N_2, \dots, N_r)$ che fornisce la composizione chimica del sistema; h denota la variabile coniugata a η .

La seconda ipotesi della teoria è che ψ^{eff} e quindi la parte in campo nullo ψ , sia sviluppabile in serie di Taylor in funzione del parametro d'ordine m nelle immediate vicinanze del punto critico,

$$\psi = \psi_0 + \psi_1 \eta + \psi_2 \eta^2 + \psi_3 \eta^3 + \dots \quad (7.29)$$

Figura 7.10: Le quattro possibilità per ψ a piccoli η .



dove $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots$ sono funzioni di T e N .

La terza ipotesi è che gli estremi di ψ^{eff} corrispondano agli stati di equilibrio, vale a dire, l'equazione

$$\frac{\partial \psi^{eff}}{\partial \eta} = 0 \tag{7.30}$$

determina il valore di η all'equilibrio.

Infine, la quarta ipotesi è che la parte in campo nullo $\psi(T, \eta, N)$ deve riflettere le simmetrie del sistema nella fase ad alta temperatura. Nel caso magnetico, la simmetria $\eta \rightarrow -\eta$ è una simmetria del problema ad alta temperatura, non vi è infatti una direzione privilegiata). Quindi, lo sviluppo in serie può contenere solo termini in η di potenza pari:

$$\psi = \psi_0 + \psi_2 \eta^2 + \psi_4 \eta^4 + \dots \tag{7.31}$$

La forma di $f(T, \eta)$ come funzione di η , per piccoli valori di η , è mostrata in figura (7.10) per le quattro possibili combinazioni dei segni di ψ_2 e ψ_4 . Le due possibilità centrali vanno escluse per ragioni di stabilità, quindi ψ_4 è positivo. La temperatura critica T_c è semplicemente caratterizzata come la temperatura a cui ψ_2 cambia di segno.

Il cambiamento del segno di ψ_2 al punto critico implica che uno sviluppo in serie di ψ_2 in potenze di $(T - T_c)$ ha la forma

$$\psi_2 = (T - T_c) \psi_{2_0} + O \left[(T - T_c)^2 \right]$$

con $f_{2_0} > 0$. Consideriamo adesso l'equazione (7.30) per gli stati di equilibrio per $h = 0$:

$$\frac{\partial \psi}{\partial \eta} = 2(T - T_c) f_{2_0} \eta + 4 f_4 \eta^3 + \dots = 0.$$

Questa equazione ha soluzioni diverse sopra e sotto il punto critico.

Per $T > T_c$, la sola soluzione reale è

$$\eta = 0 \quad \text{per } T > T_c \tag{7.32}$$

Sotto T_c la soluzione $\eta = 0$ corrisponde a un massimo invece che a un minimo di f , ma ci sono due soluzioni reali corrispondenti ai minimi

$$\eta = \pm \sqrt{\frac{2\psi_{20}}{\psi_4}} (T_c - T)^{1/2} \quad \text{per } T < T_c \quad (7.33)$$

Questa è la conclusione fondamentale della teoria classica dei punti critici. Il parametro d'ordine diventa spontaneamente non nullo e cresce come $(T_c - T)^{1/2}$ per temperature sotto T_c . L'esponente critico β [si veda l'equazione (7.24)], valutato sulla base della teoria classica, ha dunque il valore 0.5. Questa conclusione conferma quanto abbiamo già visto per i sistemi magnetici nell'approssimazione di campo medio.

La teoria di Landau permette inoltre di determinare gli esponenti critici γ e γ' definiti dalla (7.26), confermando il risultato $\gamma = \gamma' = 1$ ottenuto con la teoria di campo medio.

Sfortunatamente, i valori di β sperimentalmente misurati per ferromagneti e fluidi sono nell'intervallo tra 0.3 e 0.4. Anche i valori sperimentali di γ e γ' differiscono dai valori teorici: γ risulta compreso tra 1.2 e 1.4, e γ' tra 1 e 1.2.

Questa discrepanza tra valori teorici predetti e risultati sperimentali è sorprendente: la teoria di Landau sembra basata su ipotesi estremamente generali e plausibili. Come è possibile che ci sia un errore? Ritorneremo su questa domanda nell'ultima sezione.

7.5 Teoria di Ornstein e Zernike in forma moderna

§212 Opalescenza critica e fluttuazioni Nei primi anni del XX secolo gli sperimentali osservarono un fenomeno che viene chiamato *opalescenza critica*. Come ci si avvicina al punto critico, un fluido che è altrimenti chiaro e trasparente diventa lattiginoso e riflette la luce. Questo fenomeno è stato spiegato da Smoluchowski (1908) e Einstein (1910). Einstein in particolare ha dimostrato che la dispersione è dovuta alle fluttuazioni della densità, e ha osservato che queste fluttuazioni divergono al punto critico. Poco dopo, nel 1916 e nel 1914, Ornstein e Zernike proposero una teoria che mostra che le fluttuazioni provengono da grandi regioni di fluttuazioni correlate e derivarono una teoria di campo medio del fenomeno qualitativamente corretta. Questo sviluppo si sarebbe rivelato particolarmente importante in seguito in quanto oggi sappiamo che la struttura spaziale delle correlazioni è la chiave per capire le transizioni di fase. In questa sezione, esponiamo in forma moderna la teoria di Ornstein e Zernike.

§213 *Rivisitazione della teoria di campo medio* Ciò che rende la teoria di campo medio attraente è la sua estrema semplicità logica. Questa teoria si basa sostanzialmente su una singola equazione, l'equazione di stato (7.27). Per quanto ottenuta per il modello basato sulla funzione energia (7.6), l'eq. (7.27) può essere utilizzata anche come equazione di stato approssimata di un modello di Ising. Vediamo come.

Consideriamo l'energia (6.78) (cambiata di segno) di un sistema di N spin con interazione tra primi vicini

$$-\mathcal{E} = J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_r \sigma_s + h \sum_r \sigma_r$$

(per ragioni che saranno chiare nel seguito, denotiamo i siti del reticolo con la notazione vettoriale standard) e focalizziamo la nostra attenzione su un singolo spin nel punto r che sente il campo magnetico esterno in questo punto e il campo magnetico generato dai suoi primi vicini. L'energia di questo singolo spin è

$$-\mathcal{E}_r = \sigma_r h_{\text{eff}}, \quad h_{\text{eff}} = h + J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_s,$$

dove h_{eff} è il campo magnetico efficace che agisce sullo spin nella posizione r e la somma è solo sui primi vicini di σ_r , che sono $q = 2^d$, in d dimensioni.

Ora, la semplicità logica dell'approssimazione di campo medio sta in questo: se non ci fosse interazione tra gli spin, si avrebbe

$$\langle \sigma \rangle = \frac{(+1)e^{\beta h} + (-1)e^{-\beta h}}{e^{\beta h} + e^{-\beta h}} = \tanh(\beta h),$$

se l'interazione c'è, allora l'equazione è la stessa del singolo spin, a patto di sostituire h con

$$\langle h_{\text{eff}} \rangle = \left\langle h + J \sum_{\langle r s \rangle} \sigma_s \right\rangle = h + J \sum_{\langle r s \rangle} \langle \sigma_s \rangle = h + Jq \langle \sigma \rangle, \quad (7.34)$$

vale a dire,

$$\langle \sigma \rangle = \tanh(\beta \langle h_{\text{eff}} \rangle),$$

che è proprio l'eq. (7.27) per $m = \langle \sigma \rangle$ e $J \rightarrow Jq$.

Adesso vogliamo considerare il caso in cui il campo magnetico esterno non è uniforme, ma è una funzione $h = h(r)$ (lentamente) variabile nello spazio. Siamo interessati a questo caso per il calcolo delle correlazioni tra le fluttuazioni del sistema all'equilibrio, secondo il metodo esposto nella sezione 6.7. Se il campo magnetico non è costante, non lo è neanche il valor medio dello spin $m(r) = \langle \sigma_r \rangle$. Questo comporta che l'ultimo passaggio nell'eq. (7.34) non è più lecito. Adesso si ha

$$\langle h_{\text{eff}} \rangle = h(r) + J \sum_{\langle r s \rangle} m(s) \quad (7.35)$$

e l'equazione di campo medio diventa

$$m(\mathbf{r}) = \tanh [\beta \langle h_{\text{eff}} \rangle], \quad (7.36)$$

Riscriviamo adesso la somma sui primi vicini nella (7.35) in una forma più comoda, aggiungendo e togliendo $qm(\mathbf{r})$ alla somma (q è il numero di primi vicini):

$$\begin{aligned} \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) &= \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) - qm(\mathbf{r}) + qm(\mathbf{r}) \\ &= a^2 \left\{ \frac{1}{a^2} \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} [m(\mathbf{s}) - m(\mathbf{r})] \right\} + qm(\mathbf{r}), \end{aligned}$$

dove a è il passo del reticolo. Riconosciamo nel termine in parentesi graffe il laplaciano discretizzato $\Delta m(\mathbf{r})$, per cui la (7.35) può essere riscritta come

$$\langle h_{\text{eff}} \rangle = h(\mathbf{r}) + Jqm(\mathbf{r}) + Ja^2\Delta m(\mathbf{r}). \quad (7.37)$$

Si osservi che il termine che contiene il laplaciano appare come una correzione al valore per il campo costante.

§214 Teoria di campo medio in prossimità del punto critico Assumiamo di essere in prossimità del punto critico, che il campo esterno sia piccolo e quindi anche la magnetizzazione. Allora possiamo espandere il secondo membro dell'equazione (7.36) in una serie di potenze in $\beta \langle h_{\text{eff}} \rangle$:

$$m(\mathbf{r}) \approx \beta \langle h_{\text{eff}} \rangle - \frac{1}{3} (\beta \langle h_{\text{eff}} \rangle)^3.$$

Assumiamo che la temperatura sia vicina al valore critico. All'ordine più basso, $\beta h(\mathbf{r}) = 0$, e quindi

$$\beta \langle h_{\text{eff}} \rangle = \beta h(\mathbf{r}) + \beta J \sum_{\langle \mathbf{r} \mathbf{s} \rangle} m(\mathbf{s}) \approx \beta J q m(\mathbf{r}) \approx m(\mathbf{r}),$$

che fissa il valore critico $\beta_c = 1/(Jq)$.

Il risultato di ordine più basso è utilizzato nel termine cubico e il resto viene valutato come

$$m(\mathbf{r}) = \beta h(\mathbf{r}) + \beta J a^2 \Delta m(\mathbf{r}) + \beta J q m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} m(\mathbf{r})^3.$$

Sostituendo adesso il valore critico $\beta J = \beta_c J = 1/q$ nel coefficiente del laplaciano (essendo questo termine una correzione) e raccogliendo $m(\mathbf{r})$, otteniamo

$$\beta h(\mathbf{r}) + \frac{a^2}{q} \Delta m(\mathbf{r}) + (\beta J q - 1)m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} m(\mathbf{r})^3 = 0.$$

Osservando che

$$\beta J q - 1 = \frac{\beta}{\beta_c} - 1 = \frac{T_c}{T} - 1 = - \left(1 - \frac{T_c}{T} \right) \equiv -t.$$

(t è la deviazione della temperatura dal valore critico) e definendo il campo $u(\mathbf{r}) = \beta h(\mathbf{r})$, riscriviamo infine l'equazione nella forma

$$u(\mathbf{r}) - tm(\mathbf{r}) + \frac{a^2}{q} \Delta m(\mathbf{r}) - \frac{1}{3} m(\mathbf{r})^3 = 0. \quad (7.38)$$

Questa è l'equazione fondamentale della teoria di campo medio vicino al punto critico nel modello di Curie-Weiss di un ferromagnete. Senza perdita di generalità, possiamo passare al limite continuo e interpretare Δ come l'operatore laplaciano nel continuo e quindi l'eq. (7.38) come un'equazione alle derivate parziali.

§215 Teoria di campo medio per le correlazioni Applichiamo adesso il metodo esposto nella sezione 6.7. La funzione di correlazione (connessa) è data dall'adattamento opportuno dell'eq. (6.70)

$$S(\mathbf{r} - \mathbf{s}) = \left. \frac{\delta m(\mathbf{r})[u]}{\delta u(\mathbf{s})} \right|_{u=0}. \quad (7.39)$$

(abbiamo scritto $S(\mathbf{r} - \mathbf{s})$ perché a campo magnetico nullo il sistema è omogeneo e isotropo, per cui la funzione di correlazione dipende dalla differenza solo dei suoi argomenti). Prendiamo allora l'equazione fondamentale (7.38), trascuriamo il termine cubico e deriviamola rispetto a $u(\mathbf{s})$. Otteniamo

$$\delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}) - t \frac{\delta m(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{s})} + \frac{a^2}{q} \Delta \frac{\delta m(\mathbf{r})}{\delta u(\mathbf{s})} = 0$$

vale a dire,

$$-\Delta S + \frac{qt}{a^2} S = \frac{q}{a^2} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s}). \quad (7.40)$$

Questa è l'equazione per il potenziale di Yukawa che si risolve facilmente per trasformata di Fourier (cercandone una soluzione a simmetria sferica). La soluzione è

$$S(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \sim \frac{e^{-|\mathbf{r}-\mathbf{s}|/\zeta}}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^{d-2}} \quad (7.41)$$

dove d è la dimensione dello spazio e

$$\zeta = \frac{a}{\sqrt{qt}} \quad (7.42)$$

è la lunghezza di correlazione. Questo risultato è importante. Dice che le correlazioni nello spazio si estendono su distanze sempre più lunghe, man mano che ci si avvicina al punto critico. La correlazione che si estende all'infinito, cioè alla scala macroscopica, è un fatto cruciale per le transizioni di fase. La teoria di campo medio fornisce una spiegazione qualitativamente corretta di quello che succede al

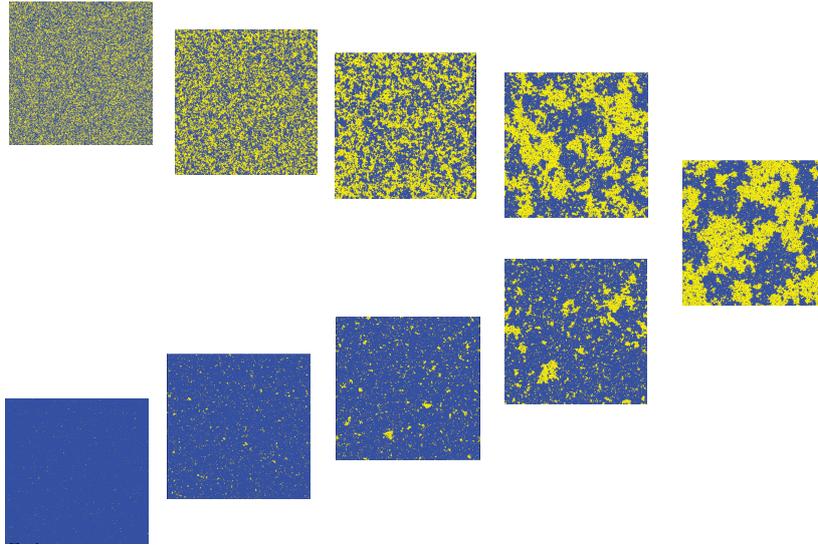


Figura 7.11: Dipendenza dalla temperatura delle fluttuazioni della magnetizzazione. La figura più a destra corrisponde al punto critico. La metà superiore è la fase disordinata ad alta temperatura, e la metà inferiore è la fase ordinata a bassa temperatura.

punto critico, ma non corretta quantitativamente. Gli esperimenti ci dicono che $\xi \sim a/t^\nu$, ma $\nu = 1$ in $d = 2$ e $\nu \approx 0.64$ in tre dimensioni.

Notiamo che esattamente al punto critico, l'eq. (7.40) diventa l'equazione per la soluzione fondamentale dell'equazione di Laplace e quindi la soluzione è

$$S_{t=0}(\mathbf{r} - \mathbf{s}) \sim \begin{cases} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{s}|^{d-2}}, & d \neq 2 \\ \log |\mathbf{r} - \mathbf{s}|, & d = 2 \end{cases} \quad (7.43)$$

Questo mostra che le correlazioni tra fluttuazioni seguono una legge di potenza al punto critico (per $d \neq 2$); sono cioè a lungo raggio e invarianti per trasformazioni di scala. Anche questo è qualitativamente corretto, ma non lo è quantitativamente: la legge di potenza è in effetti $d - 2 + \delta$.

7.6 L'argomento di Peierls

§216 La teoria di campo medio, nonostante la sua bellezza, ha un difetto abbastanza vistoso. Questa approssimazione prevede una transizione di fase nel modello di Ising a temperatura finita per qualsiasi dimensione d , il che è chiaramente sbagliato per $d = 1$, come si sa dal calcolo esatto di Ising che abbiamo trattato in precedenza. Si è rivelato quindi necessario, per lo sviluppo della teoria delle transizioni di fase, disporre di altri metodi che, perlomeno, permettessero di stabilirne l'esistenza. Nel 1936, Rudolf Peierls scrisse un articolo intitolato "Il modello di Ising del ferromagnetismo" in cui diede un

semplice argomento che mostra che a temperatura sufficientemente bassa, il modello di Ising in 2 o 3 dimensioni deve presentare magnetizzazione spontanea. In questa sezione illustreremo l'argomento di Peierls in 2 dimensioni. Prima però, per fare pratica useremo tale argomento per mostrare, indipendentemente dalla soluzione esatta trovata in precedenza, che per $d = 1$ il modello di Ising non esibisce transizioni di fase.

§217 *Modello di Ising in una dimensione* Riprendiamo questo modello di cui abbiamo ottenuto la soluzione esatta nel capitolo precedente. Consideriamo N spin σ_i , $i = 0, \dots, N$, che possono assumere i valori $\sigma_i = \pm 1$. L'energia del sistema di spin è

$$\mathcal{E} = -J \sum_{i=0}^{N-1} \sigma_i \sigma_{i+1} - h \sum_i \sigma_i, \quad (6.90)$$

dove abbiamo posto $\mu = 1$ per comodità.

Poiché ogni spin può assumere due diversi valori in modo indipendente, le configurazioni o stati distinti del sistema sono 2^N . Usiamo condizioni periodiche $\sigma_{i+N} = \sigma_i$, che tendono a minimizzare gli effetti di bordo e permettono di simulare un sistema infinitamente grande. Possiamo immaginare che gli spin siano disposti in una configurazione ad anello. Ci sono esattamente N legami (bond) tra spin vicini nell'anello.

Se $J > 0$ il sistema è ferromagnetico: la configurazione di energia minima in un campo magnetico nullo è quella in cui gli spin puntano verso l'alto, $\sigma_i = 1$ o verso il basso, $\sigma_i = -1$. Ci sono quindi due stati di energia minima di valore $E_0 = -NJ$.

§218 *Costo energetico e vantaggio entropico* L'equilibrio termico è il risultato di una competizione tra energia ed entropia. Mentre fluttuano casualmente tra i valori $\sigma = \pm 1$, gli spin del sistema cercano di minimizzare le energie di interazione con i loro vicini. L'entropia invece tende a favorire configurazioni che sono più probabili o tipiche.

Questa competizione può essere vista nella funzione di partizione scritta come somma sui possibili valori di energia:

$$\mathcal{Z} = \sum_E n(E) e^{-\beta E} = \sum_E e^{\beta(Tk \log n(E) - E)} = \sum_E e^{\beta(TS - E)} = \sum_E e^{-\beta F}$$

dove $n(E)$ è il numero di stati o configurazioni che hanno energia E e $S = k \log n$ è l'entropia di Boltzmann delle configurazioni con energia E , e $F = E - TS$ è l'energia libera di Helmholtz.

Non è troppo difficile determinare $n(E)$, il numero di stati con energia E . Consideriamo alcuni stati, supponendo che $h = 0$ e assumendo condizioni al contorno periodiche:

- Lo stato $E_0 = -NJ$ di minima energia (per $J > 0$) è doppiamente degenere e $n(-NJ) = 2$.
- Il prossimo stato in energia può essere ottenuto invertendo uno spin nello stato fondamentale. Questa inversione costa un'energia pari a $+4J$ perché questo spin ha ora due vicini che puntano nella direzione opposta, e ogni inversione del legame ha un costo energetico di $2J$.
- Si potrebbe pensare che questo implica $n(-NJ + 4J) = 2N$, perché ci sono N spin che possono essere capovolti e due stati di partenza di energia minima. Tuttavia, si consideri l'inversione di due spin adiacenti: anche questa configurazione richiede due inversioni dei legami. La chiave è quella di contare il numero di inversioni dei legami: con N legami ci sono $N(N-1)/2$ modi di scegliere due di loro da invertire. Quindi $n(-NJ + 4J) = 2N(N-1)/2$.
- Con condizioni al contorno periodiche, è facile vedere che dobbiamo capovolgere un numero pari di legami. Il numero di modi di scegliere $2k$ legami tra N da invertire è

$$\frac{N!}{(2k)!(N-2k)!}$$

che implica

$$n(-NJ + 4kJ) = 2 \frac{N!}{(2k)!(N-2k)!}, \quad k = 0, 1, \dots, N/2,$$

assumendo qui che N è pari. La formula sopra funziona per lo stato di massima energia con $k = N/2$:

$$n(-NJ + 4NJ) = n(NJ) = 2.$$

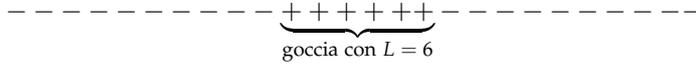
- Questa formula rende conto correttamente del numero totale di stati

$$2 \times \sum_{k=0}^{N/2} \frac{N!}{(2k)!(N-2k)!} 2 \times 2^{N-1} = 2^N$$

Il sistema cerca di minimizzare l'energia libera $F = E = TS$: il costo energetico favorisce gli stati di bassa energia, mentre il vantaggio entropico favorisce gli stati vicino a $k = N/2$ per i quali

$$n(0) = 2 \frac{N!}{[(N/2)!]^2} \sim \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^N}{\sqrt{N}}.$$

§219 *Argomento della goccia di Peierls* Una “goccia” è definita come un insieme contiguo di spin orientati nella stessa direzione, con tutti gli altri spin nel sistema che puntano nella direzione opposta. Si consideri una “goccia” di L spin adiacenti positivi in un mare di spin negativi (Il mare di spin negativi è uno dei due stati di energia minima del sistema)



Il costo energetico per creare la goccia di spin positivi nel mare di spin negativi è

$$\Delta E = 4J$$

in quanto devono capovolgersi due legami (e ogni inversione di un legame costa $2J$ di energia). Come possiamo valutarne il vantaggio entropico? Fissiamo un qualsiasi sito nel reticolo di spin. Il numero di stati per cui questo sito è all’interno della goccia è L . Così l’entropia della goccia (che contiene il sito fissato) è

$$S = k \log L.$$

Dunque l’energia libera associata con la creazione delle goccia è

$$\Delta F = 4J - kT \log L.$$

È ovvio che per $kT \log L > 4J$, una goccia che si forma tenderà ad espandersi, perché questo comporta una diminuzione dell’energia libera. Nel limite termodinamico, $N, L \rightarrow \infty$, questo è sempre vero. Ciò dimostra che il sistema non ha una fase ferromagnetica, ossia che non si ha alcuna transizione di fase per $T > 0$.

§220 Il più semplice reticolo bidimensionale è un reticolo quadrato con $N = N_x \times N_y$ spin

$$\sigma_i = \pm 1, \quad i = (i_x, i_y), \quad i_x = 0, 1, \dots, N_x - 1, \quad i_y = 0, 1, \dots, N_y - 1.$$

La forma più semplice di interazione è tra primi vicini, dove σ_i interagisce con i suoi 4 spin vicini al Nord, Sud, Est e Ovest con la stessa costante di accoppiamento J ,

$$\mathcal{E} = -J \sum_{\langle i j \rangle} \sigma_i \sigma_j - h \sum_j \sigma_j \tag{7.44}$$

Il tipo più conveniente di condizione al contorno è periodico separatamente in ciascuna delle due dimensioni, $s_{(i_x+N_x, i_y+N_y)} = s_{(i_x, i_y)}$, il che porta a un reticolo sul toro. Con queste condizioni al contorno, il numero totale di legami è esattamente $2N$. Ci sono 4 legami collegati a ogni spin, ma ciascuna legame è condiviso da due spin: in tal modo il numero di legami distinti è $(4N)/2 = 2N$.

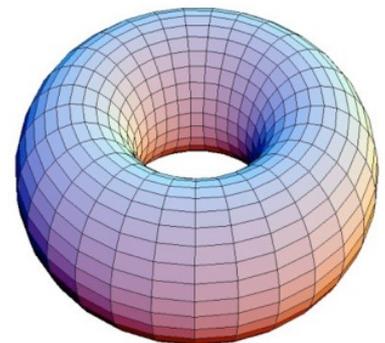


Figura 7.12: Modello di Ising bidimensionale sul toro.

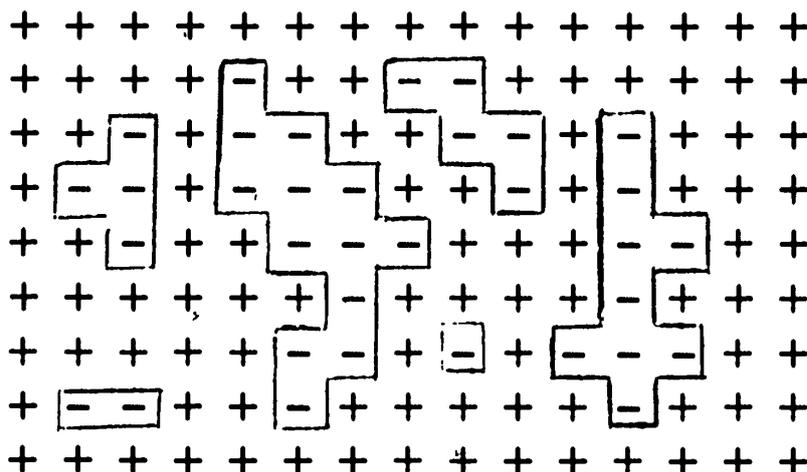


Figura 7.13: Gocce di spin negativi in un mare di spin positivi.

§221 *L'argomento di Peierls della goccia in due dimensioni* In due dimensioni, una "goccia" è definita come un gruppo di spin tutti orientati nella stessa direzione. Ogni due spin del cluster possono essere collegati da un percorso di legami, ciascuno di energia $-J$. La "superficie" della goccia è costituita dai legami, ciascuno di energia $+J$, sul suo perimetro.

Consideriamo una goccia di spin negativi con perimetro di lunghezza L . Il costo energetico per la creazione di una tale goccia dal mare di spin positivi è

$$\Delta E = 2JL$$

dato che invertire ciascuno dei legami del perimetro costa $2J$ di energia. I legami interni sono tutti legami $-J$, quindi non c'è alcun costo relativo all'interno della goccia.

Determinare il vantaggio entropico è più complicato. Seguendo l'argomento in una dimensione, avremmo bisogno di trovare il numero n_L di gocce distinte con perimetro L che includono un particolare spin. Questo è un problema difficile perché le gocce possono avere forme arbitrarie, a differenza delle gocce unidimensionali.

Se le gocce fossero di forma quadrata, allora il numero di gocce che includono uno spin particolare sarebbe $\sim L^2$. Ma questo è una sottostima inadeguata. In effetti, il numero n_L di gocce che includono uno spin particolare aumenta esponenzialmente con la lunghezza L del perimetro.

Per vedere questo, consideriamo un problema correlato: quanti cammini casuali di lunghezza L ci sono su un reticolo bidimensionale? Ad ogni passo, il camminatore casuale può scegliere nord, sud,

est o ovest. Così il totale numero di cammini aleatori è

$$4^L = e^{L \log 4} > n_L.$$

Questo dà un limite superiore al numero di gocce perché il perimetro di una goccia può essere considerato come una passeggiata con il *vincolo* che ritorna al punto iniziale dopo L passi. Anche il numero di questi cammini dipende in modo esponenziale da L . Quindi stimiamo

$$n_L \sim e^{L \log C}, \quad \text{dove } 1 < C < 4.$$

Questa stima può essere raffinata. Supponiamo di considerare cammini che non ritornano sui propri passi, quindi ad ogni passo, dopo il primo, il camminatore ha solo 3 direzioni da scegliere. Il cammino dovrebbe essere anche non intersecante: questo implica che in alcuni punti ci saranno al massimo 2 direzioni tra cui scegliere. Così $2 < C < 3$.

Il vantaggio entropico ottenuto creando una gocciolina di perimetro L è quindi

$$\Delta S = k \log n_L = kL \log C$$

e quindi la variazione della energia libera di Helmholtz è

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S = L \times (2J - kT \log C).$$

Si noti che, a differenza in una dimensione, *entrambi* i termini sono proporzionali a L . Questa è una formula molto interessante:

☞ Se

$$T > \frac{2J}{k \log C}$$

allora $\Delta F < 0$, il che implica che gocce di tutte le dimensioni L saranno create fuori dal mare, e distruggeranno qualsiasi magnetizzazione spontanea. Uno spin in qualsiasi luogo fisso fluttuerà rapidamente su e giù. Questa è una fase paramagnetica.

☞ Se

$$T < \frac{2J}{k \log C}$$

allora $\Delta F < 0$, il che implica che le gocce tenderanno a scomparire lasciando un mare calmo di spin. Questa è una fase ferromagnetica.

☞ Se

$$T = T_c = \frac{2J}{k \log C}$$

allora $\Delta F = 0$, il che implica che non costa energia libera per creare una goccia. Questo è uno stato critico in cui esistono gocce di tutte le dimensioni e forme. La magnetizzazione risultante è zero.

Poiché non vi è alcun vantaggio per la creazione o la distruzione di una goccia, il sistema rallenta con i singoli spin che fluttuano molto lentamente, e con correlazioni a lungo raggio tra i diversi spin.

Sulla base di questo ragionamento, Peierls predisse nel 1936 che il modello di Ising bidimensionale ha una fase ferromagnetica per $T > 0$.

7.7 La dualità di Kramers e Wannier

§222 Nel 1941 Kramers e Wannier scoprirono una simmetria tra il modello di Ising bidimensionale ad alta temperatura e quello a bassa temperatura in assenza di campo magnetico. Sfruttando questa simmetria, riuscirono a determinare la temperatura critica T_c .

§223 *Rappresentazioni ad alta e a bassa temperatura* Iniziamo considerando il modello di Ising bidimensionale isotropo sul reticolo quadrato a campo magnetico nullo. La funzione energia è data dalla (7.44) per $h = 0$,

$$\mathcal{E} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j.$$

e per comodità poniamo $K = \beta J$ nella funzione di partizione

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma} e^{K \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j}.$$

A $T = 0$, la funzione di partizione è solo

$$\mathcal{Z} = 2e^{KN_b},$$

dove N_b è il numero di legami del reticolo e il fattore 2 deriva dalla degenerazione doppia dello stato fondamentale. A temperature leggermente più alte, ci aspettiamo che la funzione di partizione sarà dominata da configurazioni in cui si formano gocce di spin di segno opposto. Possiamo descrivere un tale stato in termini di cammini chiusi (possibilmente sconnessi) che separano gli spin dello sfondo da quelli delle gocce, come in figura 7.13. Se un tale cammino C interseca $L(C)$ legami, allora l'aumento di energia rispetto allo stato fondamentale è $2JL(C)$. La funzione di partizione può quindi essere scritta come

$$\mathcal{Z} = 2e^{KN_b} \sum_C e^{-2KL(C)} \quad (7.45)$$

Si noti che questi percorsi non collegano siti del reticolo originale, ma siti del reticolo duale formato mettendo un sito al centro di ogni quadrato del reticolo originale. (Il reticolo quadrato è un po' speciale

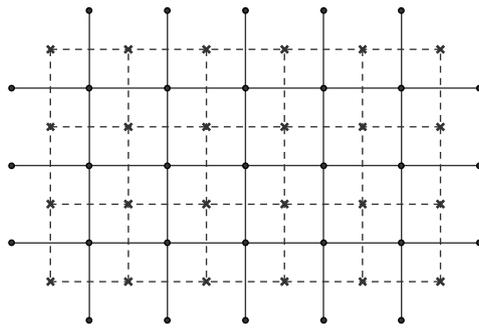


Figura 7.14: Reticolo originario Λ con linee continue e punti pieni nei cui vertici sono collocati gli spin, e il suo reticolo duale Λ^* con linee tratteggiate e croci.

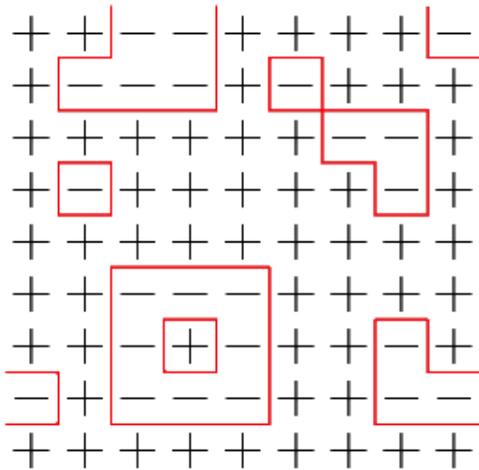


Figura 7.15: Linee nel reticolo duale che separano spin di direzione opposta e formano dei cammini chiusi (poligoni).

in quanto il suo reticolo duale è ancora un reticolo quadrato.) Si vedano le figure 7.14 e 7.15.

La rappresentazione (7.45) della funzione di partizione è esatta per ogni temperatura, ma in particolare è adatta per le espansioni a bassa temperatura perché K è molto grande e quindi i termini nell'esponenziali della somma sono trascurabili salvo per $L(C) \ll 1$. Per questo motivo è chiamata rappresentazione a bassa temperatura.

Che dire di alte temperature? Incominciamo con la seguente uguaglianza

$$e^{K\sigma_i\sigma_j} = \cosh K + \sigma_i\sigma_j \sinh K,$$

che segue da $\sigma_i\sigma_j = \pm 1$. Allora la funzione di partizione diventa

$$\mathcal{Z} = \sum_{\sigma} e^{K\sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i\sigma_j} = \sum_{\sigma} \prod_{\langle ij \rangle} (\cosh K + \sigma_i\sigma_j \sinh K).$$

Ora la riscriviamo come

$$\mathcal{Z} = (\cosh K)^{N_b} \sum_{\sigma} \prod_{\langle ij \rangle} (1 + \sigma_i \sigma_j \tanh K)$$

e immaginiamo di espandere il polinomio risultante in potenze di $\tanh K$.

Ora, se un particolare spin, diciamo σ_i , compare un numero dispari di volte in un termine, allora quel termine darà contributo nullo quando si somma sui valori $+1$ e -1 di σ_i , in quanto

$$\sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i = 0$$

Quindi i soli termini che sopravvivono sono ancora cammini chiusi (possibilmente sconnessi) in cui ogni sito appare un numero pari di volte (0, 2, o 4). Osservando inoltre che

$$\sum_{\sigma_i = \pm 1} \sigma_i^2 = 2,$$

la funzione di partizione risulta quindi espressa come una somma su cammini nel reticolo originale quadrato (non il duale),

$$\mathcal{Z} = 2^{N_s} (\cosh K)^{N_b} \sum_C (\tanh K)^{L(C)} \tag{7.46}$$

dove il fattore 2^{N_s} , essendo N_s il numero totale di spin, deriva dalla somma sugli stati.

Questa rappresentazione è esatta per ogni temperatura, ma in particolare è adatta per le espansioni ad alta temperatura perché K è molto piccolo e quindi i termini che contengono potenze della tangente iperbolica vanno rapidamente a zero. Per questo motivo è chiamata rappresentazione ad alta temperatura. Ora siamo in grado di confrontare le espansioni ad alta temperatura (7.46) e a bassa temperatura, (7.45),

$$\mathcal{Z} = 2^{N_s} (\cosh K)^{N_b} \sum_C (\tanh K)^{L(C)} \quad \text{e} \quad \mathcal{Z} = 2e^{KN_b} \sum_C e^{-2KL(C)},$$

e notare una proprietà interessante. Entrambe le espansioni, consistono di un prefattore liscio che moltiplica una somma sui cammini e qualsiasi transizione di fase o altra proprietà singolare deve risultare dal comportamento della somma. Osserviamo che le somme sui cammini sono in effetti dello stesso tipo se identifichiamo

$$e^{-2K^*} = \tanh K \quad \Rightarrow \quad K^* = -\frac{1}{2} \log \tanh K, \tag{7.47}$$

dove K^* è l'accoppiamento nell'espansione a bassa temperatura e K quello ad alta temperatura. La relazione tra K e K^* è mostrata nella

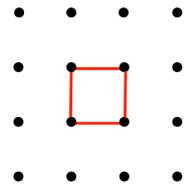


Figura 7.16: Solo grafo a 4 legami.

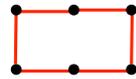


Figura 7.17: Grafi a 6 legami.

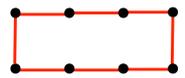
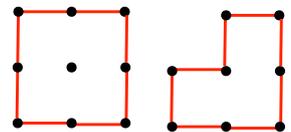
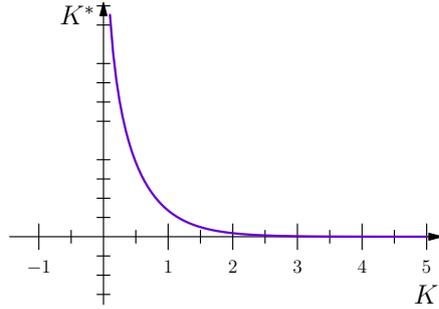


Figura 7.18: Grafi connessi a 8 legami.

figura sotto.



Dunque,

$$\mathcal{Z} \sim \sum_C e^{-2K^*L(C)} \quad \text{e} \quad \mathcal{Z} \sim \sum_C e^{-2KL(C)}.$$

Sembra esserci una connessione (un'auto-dualità) tra il comportamento ad alta temperatura e quello a bassa temperatura di questo modello.

Dualità come questa sono molto importanti nella fisica teorica moderna perché collegano l'accoppiamento debole in un problema con l'accoppiamento forte in un altro problema; allora i metodi perturbativi per l'accoppiamento debole in un problema possono essere utilizzati per ottenere informazioni sull'accoppiamento forte in un altro problema. Un'auto-dualità è una dualità tra diversi regimi dello stesso modello.

Nel caso in esame, questo significa che se il modello esibisce una transizione di fase per il valore $K = K_c$, esso ne esibisce un'altra per $K = K_c^*$ legato a K_c dalla (7.47). Imponendo, come suggerisce la teoria di campo medio, che il modello esibisca un'unica transizione di fase, si ottiene l'equazione

$$e^{-2K_c} = \tanh K_c.$$

Osservando che

$$\tanh K = \frac{e^{K_c} - e^{-K_c}}{e^{K_c} + e^{-K_c}} = \frac{1}{e^{2K_c} + 1},$$

si perviene all'equazione

$$\sinh 2K_c = 1.$$

Poiché $\sinh^{-1}(1) = \log(1 + \sqrt{2})$, questo porta a

$$K_c = \frac{1}{2} \log(1 + \sqrt{2}).$$

Ricordando che $K = \beta J = J/kT$, l'argomento di dualità predice per il modello di Ising bi-dimensionale che ci sia una transizione di fase per il valore critico di temperatura

$$T_c = \frac{2J}{k \log(1 + \sqrt{2})} \approx 2.269J. \tag{7.48}$$

e fornisce dunque il valore esatto della costante C che interviene nell'argomento di Peierls:

$$C = (1 + \sqrt{2}) = 2.414\dots$$

7.8 La soluzione di Onsager

§224 La soluzione esatta del modello di Ising bidimensionale ottenuta da Lars Onsager nel 1944, rappresenta uno dei punti di riferimento più importanti della fisica teorica. Per comprenderne il motivo, vale la pena ricordare che per lungo tempo è rimasto il primo e unico modello esattamente risolubile (in modo matematicamente rigoroso) che esibisce una transizione di fase. La sua scoperta ha cambiato completamente il corso degli sviluppi della meccanica statistica e anche di altre aree della fisica.

Prima della soluzione esatta di Onsager non era chiaro se il formalismo della meccanica statistica in grado di trattare le transizioni di fase. La soluzione ha stabilito senza ombra di dubbio che le transizioni di fase appaiono come singolarità nelle funzioni termodinamiche e che queste funzioni non hanno bisogno di discontinuità semplici come aveva ipotizzato da Ehrenfest prima. Inoltre, di tutti i sistemi di meccanica statistica su cui sono stati effettuati i calcoli esatti, il modello di Ising bidimensionale non è solo quello più accuratamente indagato, ma è anche il più profondo. La sua importanza è stata immediatamente riconosciuta. A questo proposito, ricordiamo la lettera scritta da Pauli a Casimir subito dopo la seconda guerra mondiale. Casimir nella sua lettera aveva espresso la sua preoccupazione per essere stato tagliato fuori per così tanto tempo dalla fisica teorica dei paesi alleati. Pauli nella sua risposta disse: "niente di interessante è accaduto tranne che per la soluzione esatta di Onsager del modello di Ising bidimensionale".

§225 Non entriamo nel merito del calcolo (molto laborioso e astuto) di Onsager, ma ci limitiamo a fornire l'espressione analitica per la magnetizzazione

$$m = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\langle M \rangle}{N} = \begin{cases} \left(1 - \left[\sinh \left(\log(1 + \sqrt{2}) \frac{T_c}{T} \right) \right]^{-4} \right)^{\frac{1}{8}}, & \text{per } T \leq T_c \\ 0, & \text{per } T > T_c \end{cases} \quad (7.49)$$

dove il valore della temperatura critica T_c coincide con il valore (7.48) ottenuto da Kramers e Wannier con l'argomento basato sulla dualità

tra comportamento a basse temperature e comportamento ad alte temperature.

Come T si avvicina a T_c dal basso nella fase ferromagnetica,

$$m(T) \sim [T_c - T]^{1/8}.$$

Inoltre, si può dimostrare che la suscettibilità magnetica isotermica alla temperatura di transizione diverge come

$$\chi_m \sim \frac{1}{|T_c - T|^{1/8}}$$

L'importanza di questi risultati è notevole. Per la prima volta si dimostrò che la meccanica statistica è in grado di predire transizioni di fase con esponenti critici diversi da quelli delle teorie di campo medio. Per esempio, l'esponente critico β è $1/8$ e dunque diverso da quello predetto dalla teoria di campo medio ($1/2$).

Un'analisi matematica accurata del risultato di Onsager permette di rendersi conto che la natura della singolarità è piuttosto sottile. Questo, a sua volta, permette di comprendere un punto importante: la singolarità è dovuta a circostanze particolari che vengono uccise dalle approssimazioni. Soltanto molti anni dopo la scoperta di Onsager si comprese che le circostanze particolari che determinano la singolarità sono l'effetto delle fluttuazioni al punto critico e che l'universalità delle varie transizioni di fase proviene proprio dalla natura di queste fluttuazioni.

7.9 *Le origini del problema del punto critico*

§226 Ritorniamo all'ultima osservazione della sezione 7.4: *la teoria di Landau sembra basata su ipotesi estremamente generali e plausibili, come è possibile che ci sia un errore?* Risponderemo a questa domanda seguendo la trattazione che Callen dà nel suo libro di termodinamica.

§227 Che ci sia un errore è indubbio: i fatti sperimentali e la soluzione esatta di Onsager indicano proprio questo. Il problema può allora essere posto come dilemma: *l'errore è nell'argomento di Landau, o si trova più in profondità, nei fondamenti stessi della termodinamica?* Questo è stato motivo di perplessità per molti fisici, per almeno tre decenni. Anche se non possiamo occuparci qui della teoria della rinormalizzazione, una teoria che ha risolto il problema quasi in maniera definitiva, può almeno essere utile identificare l'origine della difficoltà. Per farlo, torniamo al postulato più centrale della termodinamica, il postulato di massima entropia o equivalentemente, il principio di minima energia libera. Questo postulato è infatti una

trascrizione molto semplificata dei teoremi della meccanica statistica. La semplificazione eccessiva ha conseguenze significative solo quando le fluttuazioni diventano dominanti, cioè nella regione critica.

I teoremi fondamentali della meccanica statistica valutano la probabilità di fluttuazioni dei sistemi composti chiusi o di sistemi a contatto con appropriati serbatoi). In particolare, per un sistema composto chiuso l'energia di uno dei sottosistemi fluttua, e la probabilità che ad ogni dato istante essa abbia un valore E è

$$\text{Prob}(\mathcal{E} = E) \sim e^{-\beta E} \Omega(E) = e^{-\beta[E - TS(E)]},$$

dove S è l'entropia del sistema. La media dell'energia $\langle \mathcal{E} \rangle$ è ottenuta da questa densità di probabilità mediante il processo usuale di media. In generale la densità di probabilità è molto "concentrata" o stretta. L'energia media è allora quasi uguale all'energia più probabile. Questo è esattamente quello che abbiamo fatto in §174: *abbiamo mostrato che il valore più probabile di energia, cioè il valore che minimizza l'energia libera $E - TS$ coincide con il valor medio*. Questo fatto è espresso dalla figura 6.1.

§228 Il postulato di base della termodinamica identifica il valore più probabile di energia con il valore medio, ma non è detto che questo sia sempre verificato. Fortunatamente la densità di probabilità dei sistemi macroscopici è quasi sempre estremamente molto concentrata. Per una densità di probabilità molto concentrata, il valore medio e il valore più probabile coincidono, e la termodinamica classica allora è una teoria valida. Tuttavia, nella regione critica il minimo dell'energia libera diventa non profondo, la distribuzione di probabilità diventa molto larga, e la distinzione tra media e stato più probabile può diventare significativa.

§229 Per illustrare la conseguenza di questa distinzione vicino al punto critico, la figura 7.19 mostra il potenziale di Gibbs schematicamente come funzione del parametro d'ordine ϕ per due temperature leggermente inferiori a T_c (con il parametro intensivo, ad esempio il campo magnetico h pari a zero). Solo il ramo positivo di ϕ è indicato, anche se vi è un ramo simile per ϕ negativo (supponiamo che il sistema sia nel minimo con $\phi > 0$). Per T_1 il potenziale è poco profondo e asimmetrico, e la densità di probabilità per il parametro dell'ordine fluttuante (mostrata tratteggiata) è corrispondentemente ampia e asimmetrica. Il valore medio ϕ_1^a è spostato a sinistra del valore più probabile ϕ_1^{mp} . Per una temperatura T_2 più lontana dalla temperatura critica, la buca di potenziale è quasi simmetrica attorno al suo minimo, e pure la densità di probabilità è quasi simmetrica. Il valore medio ϕ_2^a e il valore più probabile ϕ_2^{mp} sono allora quasi identici. Come

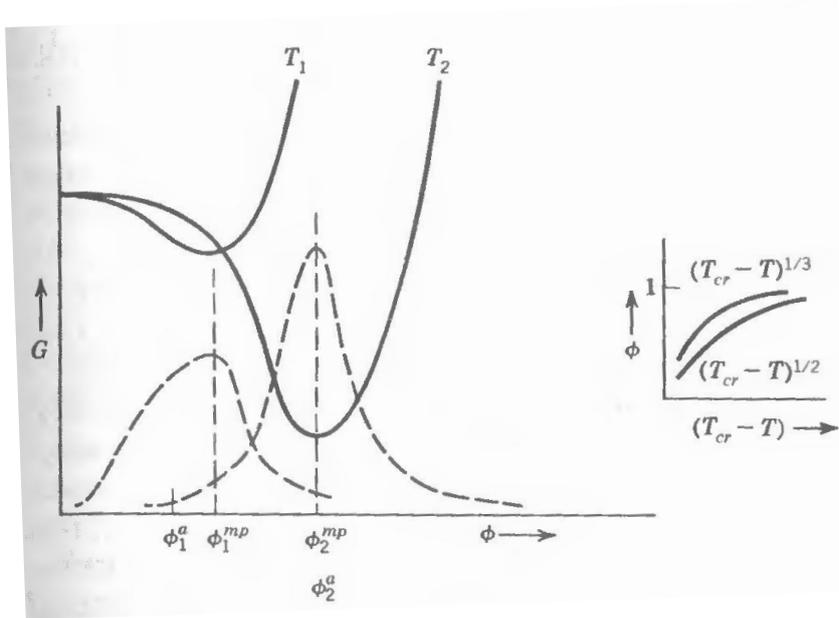


Figura 7.19: Distribuzioni di probabilità, media, e valori più probabili del parametro d'ordine fluttuante. Le temperature sono $T_2 < T_1 < T_c$. Le distribuzioni di probabilità sono mostrate come curve tratteggiate. I valori classici o più probabili sono ϕ_2^{mp} e ϕ_1^{mp} , e questi coincidono con i minimi di G . I valori medi sono ϕ_2^a e ϕ_1^a . Il tasso di variazione dei valori medi è più rapido di quello dei valori più probabili a causa della asimmetria delle curve per $T = T_1$. Questo è più consistente con un indice critico $\beta \sim 1/3$ anziché $1/2$, come mostrato nella figura piccola.

la temperatura cambia da T_1 a T_2 il cambiamento previsto classicamente nel parametro d'ordine è $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$, mentre la previsione della meccanica statistica è $\phi_2^a - \phi_1^a$. Così vediamo che la termodinamica classica predice incorrettamente la dipendenza dalla temperatura del parametro ordine man mano che la temperatura si avvicina alla temperatura critica, e che questo insuccesso è connesso con la natura del minimo del potenziale poco profondo e asimmetrico. ã

Per estendere un po di più il ragionamento, si osservi che $\phi_2^{mp} - \phi_1^{mp}$ è più piccolo di $\phi_2^a - \phi_1^a$ (si veda la figura). Cioè, la previsione termodinamica classica dello spostamento in ϕ (per una data variazione di temperatura) è minore del vero spostamento (cioè, che lo spostamento del valore medio di ϕ). Questo è coerente con la previsione classica $\beta = 1/2$ piuttosto che il valore vero $\beta \sim 1/3$, come indicato in figura.

§230 Questa discussione fornisce, nella migliore delle ipotesi, un'immagine qualitativa dell'origine dell'insuccesso della teoria classica di Landau, ma non dà nessuna idea della profondità e bellezza della "teoria del gruppo di rinormalizzazione che si è sviluppata a partire dagli anni 70 del secolo scorso e che è la migliore teoria delle transizioni di fase continue di cui oggi disponiamo.