

Parte 4: Meccanica statistica classica

4.1	Il problema dell'equilibrio termodinamico	1
4.1.1	Equilibrio e macrostato di Maxwell-Boltzmann	6
4.2	Potenziali termodinamici, entropia ed equazioni di stato	12
4.3	Ensemble microcanonico	17
4.4	Ensemble canonico	20
4.5	Il teorema di equipartizione	23
4.6	Il paradosso di Gibbs	27
4.7	Ensemble grancanonico	29
4.8	Appendice A: sistemi dinamici su spazi di misura	34
4.8.1	Spazi di misura	34
4.8.2	Integrazione sugli spazi di misura	35
4.8.3	Trasformazioni <i>measure-preserving</i>	38
4.8.4	Sistemi ergodici	40
4.9	Appendice B: funzioni generatrici di sottovarietà lagrangiane e potenziali termodinamici	42

4.1 Il problema dell'equilibrio termodinamico

In moltissimi testi è riportata questa citazione di Pierre Simon de Laplace (1814):

“Noi dobbiamo considerare lo stato presente dell’universo come effetto del suo stato precedente e come causa dello stato successivo. Un’intelligenza che in un dato istante conoscesse tutte le forze che animano la natura e la situazione l’uno rispetto all’altro degli enti che la costituiscono, e che fosse abbastanza vasta per sottoporre tutti i dati alla sua analisi, abbraccerebbe in un’unica equazione i movimenti dei più grandi corpi dell’universo come quello dell’atomo più sottile; per una tale intelligenza tutto sarebbe chiaro e certo e così l’avvenire come il passato le sarebbero presenti.”

Questo è generalmente considerato il “manifesto” del meccanicismo in Fisica, dominante nel XIX secolo: l’universo descritto come una collezione di punti materiali soggetti a forze, i quali si muovono secondo le leggi rigorosamente deterministiche della meccanica classica.

Ma questa lettura è imprecisa, per due motivi. In primo luogo, questo passaggio è tratto dal capitolo introduttivo del *Saggio Filosofico sulle Probabilità*, e nel seguito dello stesso capitolo si legge:

“Il pensiero umano offre, nella perfezione che ha saputo dare all’Astronomia, un pallido simulacro di tale intelligenza. [...] La regolarità che l’Astronomia ci dimostra nel moto delle comete si presenta, senza dubbio, in tutti i fenomeni. La curva descritta da una singola molecola d’aria o di vapore è regolata in modo altrettanto esatto delle orbite planetarie: non vi è differenza fra l’una e le altre, se non quella che dipende dalla nostra ignoranza. La probabilità è relativa in parte a questa ignoranza, in parte alle nostre conoscenze.”

Lo scopo della dissertazione di Laplace, quindi, è mostrare che una descrizione probabilistica è resa necessaria dai limiti della nostra conoscenza empirica, e specificamente per l’impossibilità di conoscere in un dato istante, con precisione assoluta, lo stato di tutti gli enti fisici. Per quanto le leggi della natura siano di per sé completamente deterministiche (per Laplace), la probabilità è la misura della nostra conoscenza e della nostra ignoranza.

In secondo luogo, il *modello atomistico* a cui Laplace fa riferimento non si affermò come il paradigma dominante nella Fisica del XIX secolo. Molte teorie fisiche - le più importanti, a quell’epoca, per le applicazioni tecnologiche più avanzate: la meccanica dei fluidi, la termodinamica, la teoria dell’elettricità e del magnetismo - non erano affatto basate sulla decomposizione della materia in atomi e molecole (assimilate, da questo punto di vista, a punti materiali) soggette alle leggi della meccanica. Benché la *teoria cinetica dei gas* fosse stata enunciata da Daniel Bernoulli nel 1738, né il meccanismo di *diffusione del calore* né la constatazione che ogni sistema isolato raggiunge l’*equilibrio termodinamico* potevano essere spiegate in base alle leggi della meccanica del punto materiale.

Le leggi della termodinamica, in particolare, furono formulate sulla base delle osservazioni macroscopiche – in analogia con la dinamica dei fluidi – e il problema di derivarle dalle leggi della meccanica fu accantonato: fino a quando, con un lungo e travagliato lavoro che durò diversi decenni a partire dal 1860, James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann e Josiah Willard Gibbs individuarono il percorso concettuale che permette di connettere la meccanica hamiltoniana con la termodinamica. Gibbs chiamò questa costruzione *meccanica statistica*.

Una passo fondamentale in questa direzione fu la comprensione della natura dell’equilibrio

termodinamico. Questo consiste, come è noto, nel fatto che quando per un sistema *isolato* si misurano grandezze come - ad esempio - la temperatura e la pressione del gas contenuto in un serbatoio di volume dato, si trova che i valori misurati restano costanti nel tempo oppure evolvono (abbastanza rapidamente) verso dei valori costanti. I valori corrispondenti all'equilibrio termico soddisfano una relazione detta *equazione di stato*, che dipende dallo specifico sistema fisico che si considera. Quando due sistemi S_1 e S_2 , inizialmente isolati fra loro e in equilibrio termico rispettivamente alle temperature T_1 e T_2 , vengono messi in condizione di potersi scambiare energia (per effetto dell'interazione fra le molecole dei due sistemi), il sistema $S_1 + S_2$ raggiunge un nuovo stato di equilibrio, a seguito della cessione di energia (calore) dal sistema a temperatura maggiore a quello a temperatura inferiore. Nel nuovo stato di equilibrio, i due sottosistemi si trovano entrambi all'equilibrio termico con uno stesso valore T della temperatura, intermedio fra i due valori precedenti T_1 e T_2 .

Noi abbiamo già discusso a fondo il concetto di equilibrio per un sistema meccanico: sappiamo che per un sistema hamiltoniano autonomo gli stati di equilibrio corrispondono ai punti in cui si annulla il differenziale dell'Hamiltoniana, $dH = 0$, e sappiamo che gli stati di equilibrio stabile corrispondono ai punti di minimo isolato di H .

Nel seguito, supporremo sempre di considerare sistemi autonomi, descritti da campi hamiltoniani indipendenti dal tempo.

Introduciamo una nuova definizione:

Per un campo vettoriale X su una varietà differenziabile M , un punto critico x^* è detto **asintoticamente stabile** se

- è stabile (nel senso della definizione data nel cap. 1.8 delle dispense di Meccanica Lagrangiana);
- esiste un intorno aperto A di x^* tale che $\lim_{t \rightarrow \infty} x(t; x_0) = x^*$ per ogni stato $x_0 \in A$, dove $x(t; x_0)$ è la curva integrale di X basata in x_0 . Il più grande aperto A con questa proprietà è detto **bacino di attrazione** di x^* .

Ad esempio, per il campo $X = -x \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial y}$ nel piano ($X = -\rho \frac{\partial}{\partial \rho}$, in coordinate polari) si vede facilmente che l'origine è un punto critico asintoticamente stabile: il bacino di attrazione in questo caso è l'intero piano, dato che tutte le traiettorie del sistema convergono verso l'origine.

Se in un sistema hamiltoniano noi osservassimo che, per un certo insieme aperto di stati iniziali nello spazio delle fasi, le curve di moto tendono asintoticamente a uno stato di equilibrio, questo dovrebbe corrispondere all'esistenza di un punto critico asintoticamente stabile. Se così fosse, *tutte* le grandezze misurabili (nel seguito diremo *le osservabili*) associate al sistema - che nel modello della meccanica classica sono identificate con le funzioni a valori reali sullo spazio delle fasi - tenderebbero a un valore costante.

Ma un sistema hamiltoniano autonomo *non può mai avere punti critici asintoticamente stabili*. Un modo per dimostrarlo è osservare che in un punto critico stabile l'Hamiltoniana deve avere un minimo isolato: siccome per un sistema autonomo H è una costante del moto, deve mantenere lo

stesso valore dello stato iniziale su tutta la curva di moto, e quindi quest'ultima non può tendere asintoticamente a un minimo di H (ogni curva di moto deve invece, come sappiamo, rimanere su un insieme di livello di H). In effetti, nella discussione sui moti di un sistema olonomo attorno a una configurazione di equilibrio stabile abbiamo visto che il sistema compie *oscillazioni* attorno all'equilibrio, con ampiezze costanti nel tempo. I sistemi meccanici reali, in cui osserviamo facilmente oscillazioni smorzate, sono sistemi in cui è presente attrito, che dissipa energia: questi, per l'appunto, non sono sistemi isolati!

Se supponiamo di descrivere un gas ideale come un insieme di punti materiali non soggetti a forze, che sono riflessi elasticamente (quindi senza perdere energia) nell'urto con le pareti del serbatoio, non possiamo dunque interpretare il raggiungimento dell'equilibrio termico come la convergenza della curva di moto nello spazio delle fasi a un punto di equilibrio asintoticamente stabile. D'altra parte, anche intuitivamente l'idea appare insostenibile: in corrispondenza dell'equilibrio meccanico tutti i punti materiali del sistema sono in quiete, cosa che non è certamente vera per un gas in condizioni di equilibrio termico.

Si potrebbe allora immaginare che le curve di moto, nello spazio delle fasi, tendano asintoticamente non ad un singolo punto, bensì a un insieme detto *attrattore*. In uno spazio bidimensionale, ad esempio, un attrattore può essere un'orbita periodica: se si considera, in coordinate polari, il campo vettoriale $X = \rho(\rho - 1)\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{\partial}{\partial \theta}$, si osserva che tutte le curve integrali (tolta l'origine, che è un punto critico instabile) sono spirali che tendono asintoticamente (dall'interno o dall'esterno) alla soluzione periodica $\rho(t) = 1$, $\theta(t) = t + \theta_0$: il cerchio $\rho = 1$ risulta dunque un attrattore del sistema (secondo un'opportuna definizione più generale di attrattore, che qui non riportiamo). In dimensione maggiore di due gli attrattori per il flusso di un campo vettoriale possono essere insiemi molto più generali, e non necessariamente delle sottovarietà. Anche in questo esempio, però, il campo vettoriale considerato non è hamiltoniano. I campi hamiltoniani hanno una proprietà, che ora descriveremo, che ne condiziona il comportamento:

Teorema di conservazione del volume (Liouville):

Il flusso φ_t di un campo vettoriale hamiltoniano conserva il volume (canonico) nello spazio delle fasi: per qualunque insieme misurabile A , $\text{Vol}(A) = \text{Vol}(\varphi_t(A))$ per ogni t .

Infatti, nello spazio delle fasi di un sistema olonomo con n gradi di libertà, T^*Q , dotato della forma симплектика canonica ω , la $2n$ forma differenziale $\frac{1}{n!}\omega^n = \frac{1}{n!}\underbrace{\omega \wedge \dots \wedge \omega}_{n \text{ volte}}$ coincide con la forma volume $dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n$ per ogni sistema di coordinate canoniche (q^λ, p_λ) . Come abbiamo visto, la derivata di Lie di ω si annulla lungo qualunque campo hamiltoniano, e poiché per la derivata di Lie di un prodotto esterno vale la regola di Leibnitz, $\mathcal{L}_X(\alpha \wedge \beta) = \mathcal{L}_X(\alpha) \wedge \beta + \alpha \wedge \mathcal{L}_X(\beta)$, si ricava immediatamente che $\mathcal{L}_X(\omega^n) = 0$.

Da questo segue che il volume di un dominio misurabile A , definito come

$$\text{Vol}(A) \equiv \int_A dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n,$$

è uguale al volume di qualunque immagine di A sotto il flusso φ_t (per t positivi o negativi). Maggiori dettagli sul concetto di misura invariante per un sistema dinamico, che saranno utili nel seguito, si trovano nell'Appendice A.

Dato che il flusso di qualunque campo hamiltoniano conserva il volume nello spazio della fasi, non ci si può aspettare che le traiettorie che iniziano in un aperto si “addensino” progressivamente in una regione di volume “piccolo” (e quindi minore rispetto all’aperto iniziale): dunque, non si può sperare di spiegare l’evoluzione verso l’equilibrio termodinamico supponendo che il sistema evolva verso una regione in cui le osservabili fisiche sono tutte approssimativamente costanti¹.

Il teorema di ricorrenza di Poincaré (cfr. Appendice A), che dipende proprio dalla conservazione del volume, ci dice che *non possono esistere processi irreversibili* (in senso meccanico) in un sistema conservativo, se il sistema è confinato in una regione di volume finito dello spazio fisico: il sistema ripasserà infinite volte arbitrariamente vicino allo stato iniziale. Se quindi un gas deve potersi descrivere come un sistema di punti materiali, come nella teoria cinetica, come può giustificarsi il raggiungimento dell’equilibrio termico?

La soluzione del problema, lungo la strada tracciata da Boltzmann e da Gibbs, si può comprendere se osserviamo che quando descriviamo lo stato di equilibrio termodinamico di un sistema non facciamo riferimento a tutte le grandezze fisiche che potremmo teoricamente misurare, come ad esempio posizione e velocità di una singola molecola, ma solo a una classe più ristretta di osservabili.

Retrospectivamente, possiamo rileggere l’idea centrale della meccanica statistica classica alla luce delle affermazioni di Laplace sul ruolo della *probabilità* come descrizione della *conoscenza parziale* che possiamo avere di un sistema fisico.

Per illustrare l’idea, supponiamo di avere sette gettoni uguali, con una faccia bianca e una nera, di lanciarli uno per uno in modo che possano cadere con uguale probabilità su ciascuna delle facce, e di metterli in fila su un tavolo così come sono caduti. Noi ci aspettiamo che una sequenza con tutte le facce bianche (oppure nere) sia estremamente improbabile: ma se ci pensiamo bene, tutte le $2^7 = 128$ possibili sequenze sono equiprobabili. La probabilità a cui facciamo riferimento, in effetti, non è la probabilità *della singola sequenza*, bensì la probabilità *di vedere un dato numero di facce dello stesso colore*, indipendentemente dall’ordine in cui compaiono. Il numero di sequenze distinte con n facce bianche è dato dal coefficiente binomiale $\binom{7}{n}$; la probabilità di osservare sette facce bianche sarà $\frac{1}{128} \approx 0.0078$, mentre la probabilità di osservare quattro facce bianche e tre nere sarà circa 0.2734, dato che esistono 35 sequenze distinte con questa proprietà. Se avessimo N gettoni, al crescere di N la probabilità di osservare una sequenza con un numero di facce bianche molto diverso da $N/2$ diventerebbe trascurabile.

Se dunque noi avessimo un apparato sperimentale che ci permette di misurare solo il numero totale di facce di un colore (ad esempio, potremmo essere a grande distanza e avere un sistema ottico che non ci permette di vedere ciascun gettone, ma ci permette di misurare l’intensità della luce riflessa complessivamente dai gettoni), ecco che gli stati “macroscopici” del sistema che saremmo in grado di distinguere sarebbero solo più otto, invece sei 128 “stati microscopici” che potremmo distinguere se potessimo vedere il colore di ciascuna faccia. Mentre gli stati microscopici sono tutti

¹Da notare che per sistemi *dissipativi*, ossia non autonomi, la proprietà di conservazione del volume non vale. In questo caso, infatti, possiamo sempre definire in ogni istante il campo hamiltoniano che genera l’evoluzione temporale, ma un campo vettoriale *dipendente dal tempo* **non** genera un flusso: l’evoluzione temporale φ_t , per sistemi non autonomi, non soddisfa la proprietà gruppale $\varphi_t \circ \varphi_{t'} = \varphi_{t+t'}$, e le proprietà che abbiamo espresso in termini della derivata di Lie non sono più valide. Per un sistema dissipativo l’Hamiltoniana non è una costante del moto, e se $\frac{\partial H}{\partial t} < 0$ i punti di minimo dell’Hamiltoniana risultano effettivamente degli attrattori. Noi stiamo però cercando una spiegazione del raggiungimento dell’equilibrio termodinamico per sistemi *isolati*, ossia autonomi.

equiprobabili, gli stati macroscopici non lo sono, come abbiamo visto. Se noi, con questo apparato, osservassimo un insieme di N gettoni, con N pari e molto grande, saremmo praticamente sicuri di trovarlo nello stato macroscopico in cui metà dei gettoni appaiono bianchi.²

Generalizzando quest'idea, supponiamo di avere un sistema fisico costituito da N "molecole", tutte uguali fra loro. Gli stati possibili per ciascuna molecola sono rappresentati dai punti di uno spazio \mathcal{F} , che chiameremo *spazio delle fasi della singola molecola*. Un *microstato* del sistema è dato dalla collezione degli stati di tutte le molecole, e l'insieme dei microstati è lo spazio delle fasi globale del sistema, che denoteremo con Γ e che in questo caso è il *prodotto cartesiano* di N copie dello spazio \mathcal{F} .

Chiamiamo *osservabile microscopica* qualunque funzione $F : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$. Dati due microstati distinti, esiste sempre almeno un'osservabile microscopica che assume due valori diversi nei due stati. Quindi, se noi siamo effettivamente in grado di misurare qualsiasi osservabile microscopica, possiamo distinguere fra loro tutti i microstati del sistema e sapere esattamente in quale di essi il sistema si trova in un dato istante.

Chiamiamo invece *osservabile macroscopica* una funzione su Γ definita come *media*, su tutte le particelle, di una funzione $f : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}$.

Nell'esempio dei gettoni, lo spazio delle fasi della singola molecola è l'insieme dei due stati 0 (=“nero”) e 1 (=“bianco”): $\mathcal{F} \equiv \{0, 1\}$. Lo spazio delle fasi totale Γ è il prodotto cartesiano di N copie di \mathcal{F} . Le osservabili microscopiche sono tutte le possibili funzioni reali definite su Γ . Quali sono le osservabili macroscopiche? Su \mathcal{F} ogni funzione è definita assegnando il suo valore sullo stato 0 e sullo stato 1. Se si considera la particolare funzione che assegna il valore 0 allo stato 0 e il valore 1 allo stato 1, ogni altra funzione su \mathcal{F} si può scrivere in funzione di questa. Di conseguenza, se prendiamo la funzione che assegna ad ogni stato il numero di facce bianche visibili in quello stato, ogni altra osservabile macroscopica sarà funzione di questa.

Se invece consideriamo il modello di un gas (ideale monoatomico), in cui tutte le molecole sono rappresentate da punti materiali di uguale massa che possono muoversi all'interno di un contenitore $Q \subset \mathbb{R}^3$ di volume finito³, lo spazio delle fasi di ciascuna molecola è $Q \times \mathbb{R}^3$, e ha dimensione 6; chiamiamo (q^λ, p_λ) , $\lambda = 1, \dots, 3$ le coordinate naturali. Lo spazio delle fasi Γ ha invece dimensione $6N$, ed è parametrizzato dalle coordinate $(q_A^\lambda, p_\lambda^A)$, $A = 1, \dots, N$. Le osservabili microscopiche sono tutte le funzioni reali definite su Γ ; fra queste, le osservabili macroscopiche sono quelle definite come *medie* (sull'insieme delle molecole) di funzioni $f : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}$, $f = f(q^i, p_i)$, in questo modo:

$$\tilde{f} = \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N f(q_A^\lambda, p_\lambda^A). \quad (4.1)$$

Un *macrostato* del sistema è un *insieme di livello congiunto di tutte le osservabili macroscopiche*. In altri termini, due microstati $a, b \in \Gamma$ appartengono al medesimo macrostato se per qualunque osservabile *macroscopica* \tilde{f} si ha $\tilde{f}(a) = \tilde{f}(b)$.

²più esattamente, dato che si tratta di una distribuzione binomiale, siamo praticamente sicuri di trovarlo in uno stato in cui $\frac{n_b}{N} \approx \frac{1}{2}$

³stiamo descrivendo un sistema soggetto a un vincolo unilaterale, ma non ci preoccupiamo di questo aspetto: assumiamo che Q sia l'interno di un recipiente a forma di parallelepipedo, e che esista un potenziale che fa rimbalzare elasticamente i punti materiali quando arrivano in prossimità di una parete.

Nell'esempio dei gettoni, da quello che abbiamo detto si ricava che ogni macrostato è caratterizzato univocamente dal numero n_b di facce bianche visibili. Quindi ci sono esattamente 8 macrostati: due di essi conterranno un solo microstato (quelli con $n_b = 0$ e $n_b = 7$), e ognuno degli altri macrostati conterrà $\binom{N}{n_b}$ microstati. Se si suppone che tutti i microstati siano equiprobabili, da questo si può ricavare immediatamente qual è la probabilità che il sistema si trovi in un dato macrostato.

Lo stesso vale per le molecole del gas ideale. Quando noi misuriamo grandezze come la temperatura o la pressione del gas, stiamo misurando osservabili macroscopiche (è noto della teoria cinetica dei gas che la temperatura corrisponde all'energia cinetica media delle molecole, mentre la pressione corrisponde al valor medio di una componente – quella perpendicolare alla parete – della quantità di moto). Ora, prendiamo un microstato $x \in \Gamma$ in cui la i -esima molecola si trova in un punto a dello spazio delle fasi \mathcal{F} e la j -esima molecola si trova nello stato $b \in \mathcal{F}$: se consideriamo un secondo microstato x' che differisce da x solo perché la i -esima molecola è nello stato b e la j -esima è nello stato a , si vede facilmente che per *qualunque* osservabile macroscopica $\langle f \rangle$ i valori assunti rispettivamente nei due microstati x e x' coincideranno.

4.1.1 Equilibrio e macrostato di Maxwell-Boltzmann

Supponiamo ora che il nostro sistema evolva nel tempo, passando da uno stato all'altro, e che questo faccia sì che in un certo istante il sistema possa trovarsi con uguale probabilità in uno stato qualsiasi. Formulare in modo consistente quest'assunzione è più delicato di quanto sembri, dato che in generale non ci possiamo aspettare che la traiettoria del sistema nello spazio delle fasi passi per tutti i punti di questo.

La formalizzazione di questa proprietà è l'*ipotesi ergodica*, descritta nell'Appendice A. Secondo questa ipotesi, in qualunque istante *la probabilità di trovare il sistema in uno stato appartenente a una regione A dello spazio delle fasi è uguale al rapporto fra il volume di A e il volume totale dello spazio delle fasi Γ^4 .*

Immaginiamo ora di suddividere lo spazio delle fasi nei macrostati che abbiamo descritto poc'anzi. Nella sua evoluzione, il sistema passerà da un microstato all'altro, ma il suo tempo di permanenza in ciascun macrostato sarà proporzionale al volume occupato da quel macrostato. Ora mostreremo che quando N è grande esiste un particolare macrostato che occupa quasi tutto lo spazio delle fasi, nel senso che il suo volume tende, nel limite $N \rightarrow \infty$, al volume di Γ . In questa situazione, anche se la traiettoria del sistema si distribuisce uniformemente in tutto lo spazio delle fasi, e ripassa infinite volte vicino allo stato iniziale, quando misuriamo le osservabili macroscopiche troveremo praticamente sempre il valore corrispondente a quel particolare macrostato. Ecco spiegato il meccanismo che porta all'equilibrio termodinamico.

Per verificare che è davvero così, e poter finanche prevedere teoricamente i valori delle osservabili macroscopiche nel macrostato di equilibrio, dobbiamo però confrontarci con alcuni problemi concettuali e con alcuni ostacoli tecnici. Il primo problema è che se il sistema è isolato, l'energia totale del sistema resta costante. Quindi ogni traiettoria dovrà necessariamente appartenere a un'ipersuperficie di livello $H(q_A^i, p_i^A) = E$. Questo significa che nello spazio delle fasi non può

⁴Nel caso di un sistema meccanico, ci aspettiamo che lo spazio delle fasi sia un fibrato cotangente e pertanto non possa avere volume finito. Come vedremo più oltre, l'ipotesi ergodica sarà ristretta a un sottoinsieme invariante, che potremo assumere abbia volume finito

valere l'ipotesi ergodica. In effetti, nell'appendice A è spiegato che *un sistema ergodico non può ammettere costanti del moto*⁵.

Dobbiamo allora fare un'ipotesi diversa, e cioè che il sistema sia ergodico *sull'ipersuperficie di livello dell'energia*. Questo implica, però, che non esistano altre costanti del moto indipendenti oltre all'Hamiltoniana. Supponiamo quindi di essere in una situazione diametralmente opposta a quella dei sistemi completamente integrabili, per i quali esiste un numero di costanti del moto indipendenti uguale al numero di gradi di libertà⁶.

Tuttavia, questo non ci permetterebbe di affrontare il caso più semplice, e cioè quello di un gas ideale in cui le N molecole, rappresentate da punti materiali, non interagiscono fra loro. Infatti in questo caso l'energia cinetica *di ciascuna molecola* è una costante del moto (è anche conservata negli urti contro le pareti), e quindi il sistema ammette almeno N costanti del moto indipendenti. In effetti, se si suppone che le molecole non urtino fra loro, il sistema non può raggiungere l'equilibrio termodinamico. Supponiamo ad esempio di fare entrare del gas in un recipiente, inizialmente vuoto, attraverso un foro nella parete, facendo in modo che le molecole entranti abbiano tutte velocità pressoché perpendicolari alla parete in cui si trova il foro: poiché i successivi urti con le pareti non cambieranno il valore assoluto medio di ciascuna componente dell'impulso, la pressione del gas non potrà mai diventare uguale su tutte le pareti, come invece ci si aspetta all'equilibrio. Occorre quindi supporre che esista un'interazione fra molecole: questa interazione dovrebbe assicurare l'ergodicità del sistema sull'ipersuperficie di livello dell'energia totale. Dal punto di vista matematico è tutt'altro che semplice costruire un'interazione per cui si possa dimostrare questa proprietà. Quello che si è fatto, storicamente, è supporre che una tale interazione – a corto raggio – esista, ma che il suo contributo all'energia totale sia quantitativamente trascurabile: di fatto, fisicamente ci si aspetta che in un gas rarefatto la frazione di molecole che si urtano fra loro in un breve intervallo di tempo sia piccola, e che il contributo dell'energia di interazione fra molecole sia in ogni istante trascurabile rispetto all'energia cinetica totale di tutte le molecole. Con questa avvertenza (fisicamente ragionevole, ma che in un certo senso nasconde il problema sotto il tappeto) applicheremo l'idea a un sistema di N punti materiali trascurando del tutto l'interazione fra questi⁷.

Un problema tecnico, più che concettuale, è invece il fatto che per poter affermare che il sistema è ergodico sull'ipersuperficie di livello dell'energia totale – che d'ora in poi denoteremo con Σ_E – dobbiamo definire una misura invariante su questa ipersuperficie. Questa *non può essere* il volume canonico sullo spazio delle fasi, dato che rispetto a quello Σ_E ha misura nulla (e conseguentemente ogni suo sottoinsieme ha pure misura nulla). Più oltre mostreremo come si costruisce la misura invariante su Σ_E (detta *ensemble microcanonico*), ma per il momento procediamo con il metodo che fu inizialmente impiegato da Boltzmann (1868) per affrontare la questione.

L'idea consiste nel suddividere lo spazio delle fasi in celle di volume finito, e approssimare tutte le funzioni sullo spazio delle fasi con funzioni semplici (nel senso descritto nell'Appendice A), ossia

⁵intendiamo ovviamente costanti del moto non banali, cioè funzioni non identicamente costanti.

⁶In realtà si può dimostrare che per un sistema completamente integrabile il moto è ergodico su ciascun toro di Arnol'd *non risonante*, cioè quando l'insieme di livello di tutti gli integrali primi è compatto e le frequenze caratteristiche sono razionalmente indipendenti. Questa però, come si vedrà, non è una situazione che consente il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico.

⁷Con metodi più avanzati si potrebbe mostrare che – sotto ipotesi più generali – la natura delle interazioni fra molecole determina il processo di raggiungimento dell'equilibrio, ma non le proprietà dell'equilibrio finale, che sono determinate solo dall'Hamiltoniana della singola molecola senza le interazioni reciproche.

funzioni costanti su ciascuna cella. In questo modo, ci sarà un insieme di celle corrispondenti allo stesso valore dell'energia totale, e questo insieme di celle avrà volume complessivo non nullo (e nei casi che ci interessano avrà volume finito, il che ci è parimenti necessario). In questo modo, la condizione che l'energia totale H sia uguale a un valore fissato E sarà rimpiazzata dalla condizione che H sia compresa fra due valori $E_1 < E$ ed $E_2 > E$: considerando partizioni in celle sempre più piccole, le funzioni semplici usate per approssimare le osservabili fisiche tenderanno puntualmente a queste ultime, e l'intervallo di energie considerate tenderà a ridursi al solo valore E .

Sempre nell'ipotesi che le molecole siano tutte uguali, procediamo dunque in questo modo: dividiamo lo spazio delle fasi della singola molecola (di dimensione 6, nel caso di molecole puntiformi) in celle "rettangolari" tutte con il medesimo volume Ω . Lo spazio delle fasi $6N$ -dimensionale $\Gamma = \mathcal{F} \times \dots \times \mathcal{F}$ sarà di conseguenza anch'esso ripartito in celle di volume Ω^N . Per ogni funzione $f : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}$, associamo alla i -esima cella il valore f_i , ad esempio prendendo il valore assunto da f nel centro geometrico della cella. In un dato microstato, il valore (approssimato) dell'osservabile macroscopica \tilde{f} sarà dato da

$$\tilde{f} = \frac{1}{N} \sum_{A=1}^N f(q_A^\lambda, p_A^\lambda) \approx \frac{1}{N} \sum_i n_i f_i \quad (4.2)$$

dove n_i è il **numero di occupazione** della i -esima cella in \mathcal{F} , ossia il numero di molecole il cui stato (di singola molecola) si trova in quella cella. La somma è estesa a tutte le celle per le quali si ha $n_i > 0$ (che sono ovviamente in numero finito). Nel seguito, denoteremo con $p_i = \frac{n_i}{N}$ le **frequenze relative di occupazione**: questo sarà utile per poter studiare il limite $N \rightarrow \infty$.

Di conseguenza, qualunque osservabile macroscopica avrà lo stesso valore *per tutti i microstati che corrispondono ai medesimi numeri di occupazione*. Tutti questi microstati apparterranno dunque a uno stesso macrostato σ , che sarà completamente definito dalla collezione di numeri di occupazione $\{n_i\}$. Quello che dobbiamo ora calcolare è *quante celle* nello spazio delle fasi Γ corrispondono a una data sequenza di numeri di occupazione $\{n_i\}$: il volume – e quindi la probabilità – del macrostato σ sarà dato da questo numero di celle moltiplicato per il volume Ω^N di ciascuna cella.

Supponiamo di avere un certo microstato, in cui la i -esima molecola si trovi in una cella $A \subset \mathcal{F}$ e la j -esima molecola si trovi in una diversa cella B . Se prendiamo un secondo microstato che differisce dal precedente solo perché la i -esima molecola si trova nella cella B e la j -esima si trova nella cella A , i numeri di occupazione di tutte le celle saranno rimasti uguali: quindi il secondo microstato apparterrà ancora allo stesso macrostato. Quindi possiamo costruire tutti i microstati appartenenti a un dato macrostato semplicemente prendendo ogni volta una coppia di molecole *presenti in due celle diverse* e scambiandole di posto fra loro. Se invece scambiassimo fra loro due delle n_i molecole che sono entrambe nella i -esima cella di \mathcal{F} , resteremmo nella stessa cella di Γ . In conclusione, il numero totale di celle appartenenti al macrostato $\sigma \equiv \{n_i\}$ è dato dall'espressione

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_m!}$$

dove a denominatore compaiono tutti i numeri di occupazione diversi da zero.

Ora noi dobbiamo individuare la particolare sequenza di numeri di occupazione che rende massimo questo numero, perché questa identificherà il macrostato di volume massimo. Per fare questo,

utilizziamo l'approssimazione di Stirling⁸ $n! \approx n^n e^{-n}$ e trattiamo i numeri di occupazione come se fossero variabili continue:

$$\text{Vol}(\sigma) \approx \Omega^N \frac{N^N}{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dots n_m^{n_m}}, \quad (4.3)$$

dove abbiamo usato il fatto che $\sum n_i = N$, per cui $e^{-n_1} e^{-n_2} \dots e^{-n_m} = e^{-N}$. A questo punto, anziché massimizzare $\text{Vol}(\sigma)$ cerchiamo i valori $\{n_i\}$ che rendono massimo il logaritmo di tale volume: poiché il logaritmo è una funzione monotona, il massimo di una funzione e il massimo del suo logaritmo coincidono. Cerchiamo dunque il massimo della funzione

$$\log(\text{Vol}(\sigma)) \approx N \log(\Omega) + N \log(N) - \sum_i n_i \log(n_i). \quad (4.4)$$

Tuttavia, non possiamo considerare tutti i numeri di occupazione n_i come variabili indipendenti. Infatti deve essere sempre $\sum n_i = N$, e poiché dobbiamo considerare solo i microstati di energia totale E dovremo anche avere

$$\sum n_i E_i = E, \quad (4.5)$$

dove E_i è il valore dell'energia di una molecola che si trovi nella i -esima cella di \mathcal{F} . Ricordiamo che per le ipotesi fatte (stiamo trascurando l'interazione fra molecole) l'Hamiltoniana del sistema sarà la somma di N termini della stessa forma:

$$H(q_1^\lambda, p_1^\lambda, \dots, q_N^\lambda, p_N^\lambda) = h(q_1^\lambda, p_1^\lambda) + \dots + h(q_N^\lambda, p_N^\lambda), \quad (4.6)$$

quindi l'Hamiltoniana H sarà essa stessa un'osservabile macroscopica, determinata dalla funzione $h : \mathcal{F} \rightarrow \mathbb{R}$ che rappresenta l'Hamiltoniana della singola molecola; i valori E_i nell'espressione (4.5) sono dunque i valori della funzione semplice che approssima h .

Dobbiamo quindi risolvere un problema di *estremo vincolato*, e lo faremo con il **metodo dei moltiplicatori di Lagrange**⁹. Definiamo la funzione

$$s(n_i, \alpha, \beta) = - \sum_i n_i \log(n_i) + \alpha \left(N - \sum n_i \right) + \beta \left(E - \sum n_i E_i \right); \quad (4.7)$$

risolvendo il sistema

$$\begin{cases} \frac{\partial s}{\partial n_i} = 0 \\ \frac{\partial s}{\partial \alpha} = 0 \\ \frac{\partial s}{\partial \beta} = 0 \end{cases}$$

otterremo le condizioni per cui s è stazionaria, subordinatamente ai vincoli che abbiamo imposto. L'annullarsi delle due derivate rispetto ai due moltiplicatori di Lagrange α e β restituisce le

⁸in realtà l'approssimazione di Stirling è $n! \approx \sqrt{2\pi n} n^n e^{-n}$, ma nei calcoli successivi la differenza è influente.

⁹Per una descrizione generale di questo metodo, si veda ad esempio https://it.wikipedia.org/wiki/Metodo_dei_moltiplicatori_di_Lagrange

equazioni di vincolo $\sum n_i = N$ e $\sum n_i E_i = E$, mentre le derivate rispetto alle n_i forniscono le condizioni

$$\log(n_i) + 1 = -\alpha - \beta E_i \quad \Rightarrow \quad e^{\alpha+1} n_i = e^{-\beta E_i}$$

sommando su i e sostituendo il primo vincolo si ha $e^{\alpha+1} N = \sum e^{-\beta E_i}$, il che permette di ottenere

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \quad (4.8)$$

Chiameremo il macrostato così ottenuto **macrostato di Maxwell-Boltzmann**, σ_{MB} . Dovremmo ancora eliminare il moltiplicatore β , usando il secondo vincolo: ma conviene procedere in modo diverso. Osserviamo in primo luogo che sostituendo i numeri di occupazione così ottenuti nel valore di una generica osservabile macroscopica (4.2) si trova che il valore corrispondente al macrostato di Maxwell-Boltzmann, valore che denoteremo con $\langle f \rangle_{MB}$, è

$$\langle f \rangle_{MB} = \frac{\sum_i f_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}. \quad (4.9)$$

Questa espressione è la *media pesata* dei valori f_i con i pesi statistici $e^{-\beta E_i}$. Il fattore di normalizzazione, ossia la somma di tutti i pesi, è la funzione (sempre positiva) di β definita da

$$Z(\beta) = \sum_j e^{-\beta E_j} : \quad (4.10)$$

la chiameremo **funzione di partizione**. In quest'espressione e in quella di $\langle f \rangle_{MB}$, il parametro β è legato all'energia totale E del sistema, così come l'altro moltiplicatore di Lagrange, α , era legato al numero totale di molecole N . La relazione fra β e E si può ricavare nel modo seguente. Se si scrive il valor medio dell'energia della singola molecola, si trova che esso corrisponde (a meno del segno) alla derivata logaritmica della funzione di partizione rispetto a β

$$\langle h \rangle_{MB} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z(\beta)) \quad (4.11)$$

ma siccome l'energia totale è la somma delle energie di tutte le molecole,

$$E = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \log(Z(\beta)) : \quad (4.12)$$

questa è la relazione fra l'energia totale E e il valore di β , in cui E è scritta in funzione di β , anziché l'inverso. Da qui si vede che non è possibile ottenere β in funzione di E se non si specificano i valori E_i corrispondenti al particolare sistema fisico che si considera (ossia se non si specifica l'Hamiltoniana h della singola molecola, e anche la partizione in celle dello spazio \mathcal{F}). Tuttavia, se ne ricava anche che tutta l'informazione necessaria è contenuta nella funzione di partizione $Z(\beta)$. Più oltre giungeremo a mostrare che β è legato in modo “universale” a una diversa grandezza fisica: la temperatura.

Prima, però, dobbiamo riprendere due questioni rimaste in sospeso. Noi abbiamo ottenuto il macrostato di Maxwell-Boltzmann come estremo (vincolato) del volume nello spazio delle fasi. Non abbiamo però mostrato che questo estremo è effettivamente un massimo. Non solo: dobbiamo

dimostrare che per $N \rightarrow \infty$ (il cosiddetto *limite termodinamico*) il rapporto fra il volume di qualunque macrostato σ diverso da σ_{MB} (a parità di energia totale E) e il volume di σ_{MB} tende a zero, $\frac{\text{Vol}(\sigma)}{\text{Vol}(\sigma_{MB})} \rightarrow 0$.

Per ottenere entrambi i risultati, rappresentiamo i macrostati in termini di frequenze relative di occupazione $p_i = \frac{n_i}{N}$ e definiamo un macrostato distinto da quello di Maxwell-Boltzmann con l'espressione

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} + \delta p_i,$$

con i vincoli $\sum p_i = 1 \Rightarrow \sum \delta p_i = 0$ e $\sum E_i p_i = E/N \Rightarrow \sum E_i \delta p_i = 0$. Ora sviluppiamo il logaritmo del volume del macrostato σ in potenze delle differenze δp_i :

$$\begin{aligned} \log(\text{Vol}(\sigma)) \approx & \log(\text{Vol}(\sigma_{MB})) + \beta N \sum E_i \delta p_i - N \left(\log \left(\frac{N}{Z(\beta)} \right) + 1 \right) \sum \delta p_i + \\ & - \frac{N Z(\beta)}{2} \sum e^{E_i \beta} (\delta p_i)^2. \end{aligned}$$

I termini del primo ordine si annullano a causa dei vincoli, come si vede facilmente (e deve essere così per forza, visto che stiamo sviluppando intorno a un punto stazionario). Il termine che ci interessa è quello quadratico: che è diagonale e definito negativo, il che conferma che siamo in presenza di un punto di massimo. Da qui ricaviamo inoltre

$$\log \left(\frac{\text{Vol}(\sigma)}{\text{Vol}(\sigma_{MB})} \right) \approx - \frac{N Z(\beta)}{2} \sum e^{E_i \beta} (\delta p_i)^2 \xrightarrow{N \rightarrow \infty} -\infty$$

Dunque avremo $\frac{\text{Vol}(\sigma)}{\text{Vol}(\sigma_{MB})} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0$ se anche una sola delle differenze δp_i è diversa da zero. Questo giustifica l'identificazione del macrostato di Maxwell-Boltzmann come *macrostato di equilibrio*.

4.2 Potenziali termodinamici, entropia ed equazioni di stato

L'equilibrio termodinamico di un sistema è descritto da un'equazione che lega fra loro le osservabili macroscopiche del sistema. Se consideriamo, ad esempio, un gas, le grandezze fisiche in gioco sono il volume V del recipiente, la temperatura T e la pressione p che il gas esercita sulle pareti. Il **primo principio della termodinamica** stabilisce che uno scambio di energia (mediante contatto termico) con un sistema esterno, e/o la variazione di volume dovuta allo spostamento di una delle pareti del recipiente, che determinano il passaggio del sistema da uno stato di equilibrio a un diverso stato di equilibrio, debbano soddisfare la seguente relazione differenziale:

$$T dS - p dV = dU \quad (4.13)$$

dove U è l'**energia interna** del sistema e dS è la variazione di **entropia**, che dal punto di vista termodinamico è definita come il rapporto fra il calore δQ ricevuto dal sistema e la temperatura T . Per la definizione di entropia come funzione di stato rimandiamo ai precedenti insegnamenti di Termodinamica.

Dal punto di vista fisico-matematico, questa relazione può essere interpretata come segue. Nello spazio quadridimensionale parametrizzato dalle quattro variabili (p, V, S, T) , gli stati di equilibrio di un gas sono caratterizzati da due **equazioni di stato**¹⁰. Ad esempio, nel caso di un gas ideale le due equazioni di stato sono

$$\begin{cases} pV = NkT \\ S = c_V Nk \log(T) + Nk \log(V) + C \end{cases} \quad (4.14)$$

dove N è il numero di molecole del gas, k è la **costante di Boltzmann**, c_V è il **calore specifico a volume costante** del gas considerato, $c_V = \frac{1}{kN} \frac{\partial U}{\partial T}$, e C è una costante determinata dal terzo principio della termodinamica. Queste due equazioni descrivono una superficie bidimensionale nello spazio (p, V, S, T) . In generale, per ogni sistema termodinamico descritto da queste quattro variabili gli stati fisici (di equilibrio) formano una sottovarietà bidimensionale.

Ci aspettiamo dunque di poter sempre descrivere uno stato di equilibrio assegnando il valore di due fra le quattro variabili (p, V, S, T) : i valori delle altre due variabili sulla varietà degli stati fisici saranno determinati dalle equazioni di stato. Le due variabili scelte per individuare lo stato saranno dette **variabili di controllo**; le altre due saranno allora le **variabili di risposta**.

Supponiamo ora di poter scrivere l'energia interna U del gas come funzione del volume V e dell'entropia S . In questo caso, il primo principio (4.13) diventa

$$T dS - p dV = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} p = -\frac{\partial U}{\partial V} \\ T = \frac{\partial U}{\partial S} \end{cases}$$

In questo modo, dalla conoscenza della funzione $U(V, S)$ otteniamo le equazioni di stato del gas nella forma $p = p(V, S)$ e $T = T(U, S)$. Le equazioni (4.14) non hanno questa forma: possiamo

¹⁰nei testi di termodinamica si parla in genere di una sola equazione di stato, quella che lega p , V e T : come risulterà chiaro dalla discussione, per introdurre i potenziali termodinamici dobbiamo considerare quattro variabili di stato, includendo fra queste anche l'entropia.

però metterle facilmente nella forma $p = p(V, T)$ e $S = S(V, T)$. Usando la regola di Leibnitz per il differenziale di un prodotto di funzioni troviamo che (4.13) si può riscrivere nella forma

$$S dT + p dV = d(ST - U) = -dA$$

dove $A = U - ST$ è una nuova funzione che prende il nome di **energia libera di Helmholtz**¹¹. Se saremo in grado di scrivere A come funzione di (V, T) allora otterremo le equazioni di stato nella forma voluta:

$$S dT + p dV = -\frac{\partial A}{\partial T} dT - \frac{\partial A}{\partial V} dV \Rightarrow \begin{cases} p = -\frac{\partial A}{\partial V} \\ S = -\frac{\partial A}{\partial T} \end{cases} \quad (4.15)$$

Nel caso del gas ideale, ad esempio, le equazioni di stato (4.14) si ottengono dalla formula

$$A = c_V NkT(1 - \log(T)) - NkT \log(V).$$

Se si vogliono usare come variabili di controllo (p, T) oppure (p, S) , è possibile ottenere le equazioni di stato attraverso altre due funzioni, l'**entalpia**¹² $F(p, T) = U + pV$ e l'**energia libera di Gibbs** $G(p, S) = F - TS$.

Le quattro funzioni $U(V, S)$, $A(V, T)$, $F(p, T)$ e $G(p, S)$ sono dette **potenziali termodinamici**.

Nell'Appendice B è discussa la natura geometrica della rappresentazione della varietà degli stati fisici del sistema mediante il differenziale di un potenziale termodinamico, e della trasformazione che lega fra loro i quattro potenziali. L'interpretazione geometrica spiega anche perché a questo fine non è possibile scegliere come variabili di controllo la coppia (p, V) né la coppia (S, T) .

Grazie ai potenziali termodinamici, possiamo affrontare il problema di collegare la definizione meccanico-statistica del macrostato di equilibrio, data nella sezione 4.1, con l'equazione di stato. In questo, il passaggio fondamentale fu l'identificazione, ad opera di Boltzmann, dell'entropia termodinamica con una proprietà del macrostato σ in cui si trova il sistema, e precisamente con una funzione della probabilità di trovare il sistema in quel macrostato: come abbiamo visto nella sezione 4.1, come conseguenza dell'ipotesi ergodica tale probabilità è data da $\frac{\text{Vol}(\sigma)}{\text{Vol}(\Gamma)}$. Dato che il macrostato di equilibrio è, per definizione, quello che ha volume massimo, ed è noto dalla termodinamica che per qualunque sistema isolato il passaggio all'equilibrio corrisponde sempre a un *aumento* dell'entropia, dobbiamo supporre che la funzione che lega l'entropia al volume del macrostato sia una funzione monotona crescente. D'altra parte, l'entropia è una funzione *estensiva*: se si considera un sistema formato da due sottosistemi indipendenti, l'entropia totale è la *somma* delle entropie dei due sottosistemi. Ora, in questo caso lo spazio delle fasi Γ del sistema $S_1 + S_2$ è il *prodotto cartesiano* degli spazi delle fasi del sistema S_1 e del sistema S_2 , $\Gamma = \Gamma_1 \times \Gamma_2$. Ogni cella in Γ sarà il prodotto cartesiano di una cella di Γ_1 con una cella di Γ_2 , e il suo volume sarà il prodotto dei due volumi. La funzione monotona che assicura la proprietà estensiva dell'entropia, dunque, a meno di una costante additiva avrà la forma

$$S = k \log(\text{Vol}(\sigma)) = -k \sum_i n_i \log(n_i) + c; \quad (4.16)$$

¹¹la scelta del segno di A corrisponde alla definizione data da Hermann von Helmholtz nel 1882

¹²l'entalpia è generalmente denotata con H , ma qui useremo F per evitare confusioni con l'Hamiltoniana

poniamo k uguale alla costante di Boltzmann. In particolare, per il macrostato di Maxwell-Boltzmann (4.8), ricordando la definizione (4.10) della funzione di partizione $Z = Z(\beta)$, si avrà (sempre a meno di una costante additiva)

$$S = kN \log(Z) + k\beta N \sum_i \frac{E_i e^{-\beta E_i}}{Z}; \quad (4.17)$$

ma la sommatoria non è altro che il valor medio dell'energia per molecola, e tale valor medio moltiplicato per il numero N di molecole è uguale all'energia interna U del sistema. Dunque troviamo

$$S = kN \log(Z) + k\beta U \quad \Rightarrow \quad U = \frac{S}{k\beta} - N \frac{\log(Z)}{\beta}$$

da cui si ricava subito

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \frac{1}{k\beta} \quad \Rightarrow \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (4.18)$$

Abbiamo dunque trovato la relazione che lega il parametro β alla temperatura assoluta del sistema.

Che β debba essere legato alla temperatura lo si ricava anche considerando che cosa succede se immaginiamo un sistema termodinamico formato da due sottosistemi, costituiti rispettivamente da N_1 e N_2 molecole (anche diverse fra loro). Ogni macrostato del sistema sarà definito da due collezioni di numeri di occupazione n_i e n'_i , con $\sum_i n_i = N_1$ e $\sum_i n'_i = N_2$. Se i due sottosistemi sono inizialmente isolati l'uno rispetto all'altro, e si trovano entrambi all'equilibrio termico, il macrostato del sistema si otterrà massimizzando l'entropia condizionatamente ai due ulteriori vincoli $\sum_i E_i n_i = E_1$ e $\sum_i E'_i n'_i = E_2$ (dove E_i sono i valori dell'energia per molecola corrispondenti a ciascuna celletta dello spazio delle fasi della generica molecole del primo sistema, e E'_i i valori nello spazio delle fasi della generica molecola del secondo sistema). Ci saranno quindi quattro moltiplicatori di Lagrange, $(\alpha_1, \alpha_2, \beta_1, \beta_2)$, e otterremo come macrostato di equilibrio il prodotto dei due macrostati di Maxwell-Boltzmann rappresentati dai numeri di occupazione

$$\frac{n_i}{N_1} = \frac{e^{-\beta_1 E_i}}{\sum_j e^{-\beta_1 E_j}}, \quad \frac{n'_i}{N_2} = \frac{e^{-\beta_2 E'_i}}{\sum_j e^{-\beta_2 E'_j}}.$$

Se ora mettiamo i due sottosistemi in contatto termico, ossia permettiamo loro di scambiarsi energia (senza scambiarsi molecole), allora i due vincoli sulle energie E_1 ed E_2 saranno rimpiazzati da un unico vincolo $\sum_i E_i n_i + \sum_i E'_i n'_i = E_1 + E_2 = E$, e nella funzione da massimizzare comparirà un solo termine $\beta (\sum_i E_i n_i + \sum_i E'_i n'_i - E)$. Il macrostato di equilibrio risultante avrà i nuovi numeri di occupazione

$$\frac{n_i}{N_1} = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}, \quad \frac{n'_i}{N_2} = \frac{e^{-\beta E'_i}}{\sum_j e^{-\beta E'_j}}.$$

e avrà entropia maggiore di quello precedente, tranne nel caso in cui già si avesse $\beta_1 = \beta_2$.

Riepilogando: β è il parametro che “etichetta” il macrostato di equilibrio (di Maxwell-Boltzmann) per un sistema con energia E ; quando si mettono in contatto termico due sistemi precedentemente in equilibrio con β_1 e β_2 diversi, nell'evoluzione del sistema complessivo si ha trasferimento di energia (calore) fra i due sottosistemi (restando costante l'energia totale) e si perviene a un nuovo equilibrio in cui i due sottosistemi hanno lo stesso valore di β . Ciò evidenzia che il parametro β

e la temperatura assoluta T sono dipendenti l'uno dall'altra: quanto esposto più sopra mostra che sono inversamente proporzionali.

Siamo così arrivati a trovare che, a meno della solita costante additiva,

$$S = kN \log(Z) + \frac{U}{T} \Rightarrow -kNT \log(Z) = U - TS,$$

ma l'ultimo termine è proprio l'energia libera di Helmholtz: quindi¹³

$$A = -kNT \log(Z). \quad (4.19)$$

Per ricavare le equazioni di stato del sistema dobbiamo dunque

1. calcolare la funzione di partizione Z (4.10) conoscendo l'Hamiltoniana;
2. esplicitare la dipendenza della funzione di partizione dalla temperatura $T = \frac{1}{k\beta}$ e dal volume V del contenitore;
3. ricavare le equazioni di stato attraverso le derivate parziali di $A = -kT \log(Z)$ rispetto a T e V (4.2).

Da notare che la costante dell'entropia, che abbiamo trascurato in questi passaggi (e che è determinata dalla proprietà per cui l'entropia è nulla alla temperatura dello zero assoluto), genera in A un termine additivo che non è costante, bensì lineare in T . Tale termine, comunque, nell'equazione di stato $S = -\partial A / \partial T$ non fa che riprodurre la costante dell'entropia, mentre non ha effetto sull'altra equazione di stato perché non dipende da V .

Tutti i calcoli fatti finora sono basati sulla suddivisione in cellette dello spazio delle fasi della singola molecola. Nelle formule risultanti, possiamo ora considerare il limite in cui facciamo tendere a infinito il numero delle celle, e a zero il volume della singola cella. Questo è più semplice di quanto non sembri, perché nelle formule che ci interessano compare il limite delle sommatorie sulle celle, che per definizione non è altro che il corrispondente integrale sullo spazio delle fasi \mathcal{F} della singola molecola.

In tale limite, in luogo delle (4.10) e (4.9) avremo dunque

$$Z = \int_{\mathcal{F}} e^{-\frac{1}{kT} h(q^\lambda, p_\lambda)} dq^1 \dots dq^n dp_1 \dots dp_n \quad (4.20)$$

$$\langle f \rangle_{MB} = \frac{1}{Z(\beta)} \int_{\mathcal{F}} f(q^\lambda, p_\lambda) e^{-\frac{1}{kT} h(q^\lambda, p_\lambda)} dq^1 \dots dq^n dp_1 \dots dp_n \quad (4.21)$$

dove $h(q^\lambda, p_\lambda)$ è la funzione di Hamilton della singola molecola, con n gradi di libertà.

Nel modello meccanico di un gas monoatomico formato da N molecole, ad esempio, queste ultime sono rappresentate da punti materiali non soggetti a forze, quindi $h = \frac{1}{2m}(p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)$. Nella

¹³si noti che il fattore N davanti a $\log(Z)$ dipende da come abbiamo finora definito la funzione di partizione: nel prossimo capitolo sarà introdotta la funzione di partizione canonica \mathcal{Z} , e risulterà $\mathcal{Z} = Z^N$, quindi la relazione diventerà $A = -kT \log(\mathcal{Z})$.

funzione di partizione, l'integrazione sulle variabili cicliche q^1 , q^2 e q^3 produce semplicemente il volume V del recipiente, e la funzione di partizione si riduce al prodotto di tre integrali gaussiani:

$$\begin{aligned} Z &= \int_{\mathcal{F}} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_1^2+p_2^2+p_3^2)} dq^1 dq^2 dq^3 dp_1 dp_2 dp_3 \\ &= V \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^3 = V(2\pi mkT)^{3/2} = V \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \end{aligned}$$

da cui $\log(Z) = \log(V) + \frac{3}{2} \log T + c = \log(V) - \frac{3}{2} \log \beta + c'$. Usando la (4.11) e la (4.19) ricaviamo

$$U = -N \frac{\partial \log(Z)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} kNT \quad \Rightarrow \quad c_V = \frac{1}{kN} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3}{2} \quad (4.22)$$

e infine

$$A(V, T) = -kNT \left(\log(V) + \frac{3}{2} \log(T) + c \right).$$

che riproduce precisamente le equazioni di stato del gas ideale monoatomico.

4.3 Ensemble microcanonico

Nella sezione precedente abbiamo mostrato in che modo si può ricavare l'equazione di stato di un sistema termodinamico dalla conoscenza della dinamica “microscopica” delle singole molecole, rappresentata dalla funzione di Hamilton. Tuttavia, i passaggi che abbiamo fatto si basano su alcune ipotesi che presentano delle difficoltà concettuali. L'ipotesi di equiprobabilità dei microstati si basa sull'ipotesi che il sistema sia ergodico. Ma un sistema di N molecole *non interagenti* non può mai essere ergodico sull'insieme di livello dell'energia totale, poiché l'energia di ciascuna molecola si conserva; detto altrimenti, in assenza di scambi di energia fra le molecole il sistema non può raggiungere il macrostato di Maxwell-Boltzmann (si suol dire che il sistema “non termalizza”). Quindi dobbiamo supporre che l'hamiltoniana totale del sistema, $H(q_A^\mu, p_\mu^A)$, non sia solo la somma di N hamiltoniane delle singole molecole, ma includa anche dei termini di interazione. In questo caso, però, non si può descrivere lo stato del sistema solo in termini di numeri di occupazione nelle celle dello spazio delle fasi \mathcal{F} della singola molecola. In precedenza abbiamo “risolto” l'apparente contraddizione supponendo che il contributo dei termini di interazione all'Hamiltoniana totale fosse trascurabile, ossia che quei termini avessero solo l'effetto di consentire la termalizzazione del sistema ma fossero irrilevanti nel calcolo dei valori di equilibrio delle osservabili macroscopiche (ovvero, equivalentemente, nel calcolo della funzione di partizione). Ora vediamo come si possono generalizzare le considerazioni fatte finora senza richiedere che le molecole non interagiscano fra loro.

L'ipotesi che faremo d'ora in avanti, quindi, è solo quella che il sistema sia descritto da un'Hamiltoniana $H(q_A^\mu, p_\mu^A)$ autonoma, e pertanto sia isolato. Ogni traiettoria del sistema nello spazio delle fasi totale giace interamente su una ipersuperficie di livello Σ_E dell'energia totale, individuata dall'equazione $H(q_A^\mu, p_\mu^A) = E$. La nostra informazione sul sistema è che i microstati appartenenti a Σ_E sono tutti equiprobabili (in altri termini, supporremo che la dinamica sia ergodica su ciascuna ipersuperficie Σ_E). Come abbiamo già osservato, la nostra informazione *macroscopica* sullo stato del sistema è rappresentata da una misura sullo spazio delle fasi, e l'equilibrio sarà rappresentato da una misura invariante. La misura che descrive il macrostato del sistema, a energia E fissata, dovrà dunque essere descritta da una densità costante su Σ_E , e tale che ogni insieme misurabile che non intersechi Σ_E abbia misura nulla.

Tuttavia, che cosa significa “densità costante su Σ_E ”? La misura che stiamo descrivendo non è assolutamente continua rispetto alla misura invariante di Liouville $\frac{1}{n!}\omega^n$ nello spazio delle fasi: la stessa ipersuperficie Σ_E ha misura nulla rispetto alla misura di Liouville. Definiamo allora la misura che ci serve, che chiameremo **microcanonica**, nel modo seguente. Denotiamo con \mathcal{M}_E il dominio nello spazio delle fasi definito da $H(q_A^\mu, p_\mu^A) \leq E$. Se H è limitata inferiormente, allora Σ_E è il bordo di \mathcal{M}_E . Definiamo innanzitutto il volume microcanonico di Σ_E con questo limite:

$$\text{Vol}(\Sigma_E) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[\int_{\mathcal{M}_{E+\varepsilon}} dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n - \int_{\mathcal{M}_E} dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n \right]; \quad (4.23)$$

Data ora una funzione misurabile F sullo spazio delle fasi totale del sistema, definiamo la sua media microcanonica come limite della differenza fra l'integrale di F esteso alla regione $H(q_A^\mu, p_\mu^A) \leq E + \varepsilon$ e quello esteso alla regione $H(q_A^\mu, p_\mu^A) \leq E$:

$$\langle F \rangle_E = \frac{1}{\text{Vol}(\Sigma_E)} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left[\int_{\mathcal{M}_{E+\varepsilon}} F dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n - \int_{\mathcal{M}_E} F dq^1 \wedge \dots \wedge dp_n \right]. \quad (4.24)$$

In termodinamica si usa correntemente la terminologia dovuta a Gibbs, che concepiva questi integrali come medie statistiche su un insieme di infinite copie del sistema che assumono tutti i possibili microstati di energia E : si parla quindi di **ensemble microcanonico**, e il limite (4.24) è detto **media di ensemble (microcanonica)** della funzione F .

Per farsi un'idea del modo in cui il limite (4.23) definisce un volume per un sottoinsieme che nella misura dello spazio ambiente ha misura nulla, si pensi alla circonferenza di equazione $x^2 + y^2 = R^2$ nel piano, con coordinate ortonormali (x, y) . Se definiamo $A(R)$ l'area del disco $x^2 + y^2 \leq R^2$, ossia $A(R) = \pi R^2$, il limite di $\frac{A(R+\varepsilon) - A(R)}{\varepsilon}$ per $\varepsilon \rightarrow 0$ è uguale a $2\pi R$, ossia alla lunghezza della circonferenza. Allo stesso modo potremmo ritrovare l'area di una superficie sferica come limite, a partire dal volume in \mathbb{R}^3 . Possiamo anche scrivere

$$\text{Vol}(\Sigma_E) = \left. \frac{d\text{Vol}(\mathcal{M}_{E+\varepsilon})}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} = \frac{d\text{Vol}(\mathcal{M}_E)}{dE}$$

(con abuso di notazione, dato che denotiamo con $\text{Vol}(\mathcal{M}_E)$ un volume rispetto alla misura di Liouville e con $\text{Vol}(\Sigma_E)$ il volume microcanonico totale).

Abbiamo quindi identificato il macrostato di equilibrio per un sistema isolato (con energia E fissata) con l'ensemble microcanonico: identifichiamo ora l'entropia del macrostato. In questo c'è una differenza fra l'approccio di Gibbs e quello di Boltzmann: i due scienziati proposero, rispettivamente,

$$\begin{aligned} S &= k \log(\text{Vol}(\Sigma_E)) && \text{(Boltzmann),} \\ S &= k \log(\text{Vol}(\mathcal{M}_E)) && \text{(Gibbs).} \end{aligned}$$

Le due definizioni sono diverse, e tuttora vi è un dibattito aperto su quale delle due sia quella corretta: tuttavia questo non crea troppi imbarazzi perché si è potuto dimostrare che nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$ le due definizioni producono gli stessi risultati (quanto meno per sistemi “non troppo strani”), e inoltre per lo studio dei sistemi termodinamici si usa per lo più l'ensemble canonico, che descriveremo nella prossima sezione.

Supponiamo ora di considerare un sistema composto da due sottosistemi, inizialmente isolati fra loro e in equilibrio, rispettivamente con energia E_1 ed E_2 . Poiché l'entropia è una grandezza estensiva (e questo è vero per entrambe le definizioni), l'entropia totale sarà la somma delle due entropie, $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Se mettiamo i due sottosistemi in contatto termico, il sistema evolverà verso un nuovo ensemble microcanonico corrispondente all'energia totale $E = E_1 + E_2$, a seguito di uno scambio di energia fra i due sottosistemi. Avremo cioè $E_1 \mapsto E'_1$ e $E_2 \mapsto E'_2$, con $E'_1 + E'_2 = E$. Quale sarà la condizione di equilibrio? Poiché il sistema si troverà nel macrostato di massima entropia per l'energia E , le energie finali E'_1, E'_2 dei due sottosistemi saranno determinate dalla condizione di stazionarietà

$$\frac{\partial}{\partial x}(S_1(x) + S_1(E - x)) = 0 \quad \Rightarrow \quad \left. \frac{\partial S_1(x)}{\partial x} \right|_{x=E'_1} - \left. \frac{\partial S_2(x)}{\partial x} \right|_{x=E'_2=E-E'_1} = 0$$

Quindi nello stato di equilibrio finale devono essere uguali le derivate dell'entropia rispetto all'energia per i due sottosistemi. Da qui deriva la **definizione microcanonica di temperatura**

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T},$$

in accordo con l'espressione già vista in termini dei potenziali termodinamici: ricordiamo che, a volume fissato, l'energia interna $U(S)$ non è altro che la funzione inversa di $S(E)$, e quindi $\frac{\partial S}{\partial E} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)^{-1}$.

Verifichiamo che in questo modo si possono ritrovare i risultati già ricavati nella sezione precedente per un gas ideale monoatomico. In questo caso avremo l'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{A=1}^N \sum_{\lambda=1}^3 (p_{\lambda}^A)^2$$

e quindi \mathcal{M}_E sarà il prodotto cartesiano fra una palla di raggio $R = (2mE)^{1/2}$ nello spazio $3N$ -dimensionale e un parallelepipedo $3N$ -dimensionale di volume V^N , dove V è il volume tridimensionale del recipiente. Il volume della palla è proporzionale a $R^{3N} = (2mE)^{\frac{3}{2}N}$, quindi con la definizione di Gibbs si ha

$$S(E, V) = k \log(\text{Vol}(\mathcal{M}_E)) = \frac{3}{2}kN \log(E) + kN \log(V) + c \quad \text{e} \quad T = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)^{-1} = \frac{2}{3} \frac{E}{kN},$$

dove il termine additivo c dipende da N e da m . Da qui riotteniamo subito il valore del calore specifico del gas ideale monoatomico, che avevamo già calcolato (4.22) e che è in accordo con i dati sperimentali. Per completare il quadro, dobbiamo invertire l'espressione di $S(E, V)$ in modo da ottenere $E = U(V, S)$: si trova

$$U(S, V) = C \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S}{kN}\right) V^{-2/3};$$

da cui possiamo ricavare l'equazione di stato

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V} = C \frac{2}{3} \exp\left(\frac{2}{3} \frac{S}{kN}\right) V^{-5/3} = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \quad \Rightarrow \quad pV = kNT.$$

Tuttavia, per un'Hamiltoniana appena più complicata di quella di un gas ideale il calcolo esplicito dell'entropia dell'ensemble microcanonico è praticamente impossibile.

Nella prossima sezione vedremo come si può ovviare a questo inconveniente.

4.4 Ensemble canonico

Dal punto di vista pratico, per controllare lo stato di un gas contenuto in un serbatoio noi possiamo agire, da un lato, modificando il volume del serbatoio (tipicamente questo avrà una parete mobile, ossia un pistone). Possiamo fare questo in due modi: diminuire (o aumentare) la pressione esterna sul pistone fino a quando il gas si è espanso (o compresso) fino a raggiungere un dato volume V , oppure determinare la pressione esterna p agente sul pistone, lasciando che questo si muova finché la pressione esercitata dal gas non sarà uguale a p . Nel primo modo la variabile di controllo è il volume e la variabile di risposta è la pressione; nel secondo caso i ruoli si invertono. Oltre a questo, possiamo modificare temperatura o energia interna del sistema mettendo il sistema in contatto termico con un secondo sistema a temperatura diversa: come sappiamo, si avrà un trasferimento di energia (calore) dal sistema a temperatura più alta a quello a temperatura più bassa, fino a raggiungere l'equilibrio. Se il sistema esterno ha una capacità termica enormemente maggiore rispetto al nostro gas, il suo comportamento si avvicinerà a quello di un sistema ideale con capacità termica infinita (**termostato**): al raggiungimento dell'equilibrio, il termostato sarà rimasto alla sua temperatura iniziale T e il gas avrà anch'esso raggiunto la temperatura T . Se noi stabiliamo la temperatura T del termostato, possiamo in questo modo controllare la temperatura del gas: la variabile di risposta sarà allora l'entropia del gas (come sappiamo, la variazione di entropia corrisponderà al calore trasferito diviso per la temperatura).¹⁴

Per descrivere questa situazione in termini meccanico-statistici, non dobbiamo dunque supporre che il sistema in oggetto sia isolato, ma che sia invece in equilibrio termico a contatto con un termostato a temperatura T .

Esaminiamo attentamente questa situazione. All'equilibrio il sistema complessivo, gas + termostato, sarà descritto dall'ensemble microcanonico, dato che la sua energia totale resta costante. Ma se consideriamo il sottosistema formato dal gas, non è più vero che il suo macrostato è definito da una misura uniforme sull'insieme di livello dell'energia. Ricordiamo che la misura che rappresenta il macrostato del sistema descrive l'informazione che abbiamo sul sistema stesso. Il punto chiave è che noi non abbiamo alcuna informazione sul microstato in cui si trova il termostato, se non il fatto che l'energia totale di gas e termostato deve essere uguale a E . Quindi la probabilità di un microstato del gas con energia E_1 è data dal volume dell'insieme di tutti i microstati *del termostato* che hanno energia uguale a $E - E_1$ (lo denoteremo con $\Sigma_{E-E_1}^{(2)}$). Tale volume si può ricavare dall'entropia S_2 del termostato all'energia $E - E_1$. Avendo supposto che il termostato abbia capacità termica infinita, l'energia del gas sarà comunque piccola rispetto a quella del sistema totale, e quindi avremo

$$S_2(E - E_1) \approx S_2(E) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} = S_2(E) - \frac{E_1}{T} \quad (4.25)$$

dove abbiamo usato il fatto che per il termostato alla temperatura T si deve avere $\frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{1}{T}$. Il volume della regione $\Sigma_{E-E_1}^{(2)}$ nello spazio delle fasi del termostato è l'esponenziale di $\frac{1}{k} S_2(E - E_1)$, e la densità di probabilità di un microstato nello spazio delle fasi del gas, $\rho(q_A^\mu, p_\mu^A)$, sarà

¹⁴Potremmo anche controllare l'energia (ovvero l'entropia), mettendo in contatto termico il sistema con un termostato a temperatura diversa e rimuovendo il contatto non appena l'energia del sistema ha raggiunto il valore voluto; in questo modo, la temperatura sarà la variabile di risposta.

proporzionale a tale volume:

$$\rho(q_A^\mu, p_\mu^A) = C \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) = C \exp\left(-\frac{1}{kT}H(q_A^\mu, p_\mu^A)\right). \quad (4.26)$$

La costante di normalizzazione C della densità è irrilevante ai fini del calcolo della media di una qualunque osservabile F nello spazio delle fasi Γ del gas, poiché essa è definita da

$$\langle F \rangle_T = \frac{1}{\mathcal{Z}(T)} \int_{\Gamma} F(q_A^\mu, p_\mu^A) e^{-\frac{1}{kT}H(q_A^\mu, p_\mu^A)} dq_1^1 \dots dp_n^N \quad (4.27)$$

con

$$\mathcal{Z}(T) = \int_{\Gamma} e^{-\frac{1}{kT}H(q_A^\mu, p_\mu^A)} dq_1^1 \dots dp_n^N \quad (4.28)$$

(dove n denota il numero di gradi di libertà della singola molecola e N , come sempre, il numero totale di molecole del gas): in questo modo abbiamo eliminato ogni riferimento allo stato del termostato e alla sua entropia. La densità di probabilità così definita è detta **ensemble canonico** e $\mathcal{Z}(T)$ è detta **funzione di partizione canonica**.

La somiglianza fra la densità canonica e la distribuzione di Maxwell-Boltzmann che abbiamo trovato nella prima sezione è evidente. In effetti, se supponiamo che l'Hamiltoniana H sia la somma di N termini indipendenti e della stessa forma, come in (4.6), e che la funzione F sia un'osservabile macroscopica, ossia la media su tutte le molecole di un'osservabile relativa alla singola molecola (4.1), allora la media nell'ensemble canonico diventa

$$\langle F \rangle_T = \frac{Z^{N-1}}{\mathcal{Z}} \int_{\mathcal{F}} f(q^\mu, p_\mu) e^{-\frac{h(q^\mu, p_\mu)}{kT}} dq^1 \dots dp_n$$

con Z definita dalla (4.20), il che riproduce esattamente il valore atteso secondo Maxwell-Boltzmann (4.21), dato che in questo caso $\mathcal{Z} = Z^N$.

In questa situazione, la stessa densità ρ risulterà fattorizzata nel prodotto di densità definite su \mathcal{F} : $\rho(q_A^\mu, p_\mu^A) = \nu(q_1^\mu, p_\mu^1) \dots \nu(q_N^\mu, p_\mu^N)$, con $\nu(q^\mu, p_\mu) = c e^{-\frac{1}{kT}h(q^\mu, p_\mu)}$. Se supponiamo di dividere lo spazio \mathcal{F} in cellette, come abbiamo fatto nel primo capitolo, il valore atteso del numero di molecole in una data celletta (ossia il numero di occupazione della celletta) sarà dato dall'integrale di ν sulla celletta moltiplicato per N , avendo fissato il fattore di normalizzazione c in modo che l'integrale di ν su \mathcal{F} sia uguale a 1.

La costruzione dell'ensemble canonico consente quindi di generalizzare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann al caso in cui le molecole sono in interazione fra loro. Utilizzando ancora per comodità il parametro $\beta = \frac{1}{kT}$ si trova subito che l'energia interna U del gas è legata alla funzione di partizione dalla relazione

$$U = \langle H \rangle_T = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}); \quad (4.29)$$

la (4.19) è analogamente sostituita da

$$A = -kT \log(\mathcal{Z}) \quad (4.30)$$

Quindi, nell'ensemble canonico la procedura per ottenere le equazioni di stato è basata sul calcolo della funzione di partizione \mathcal{Z} , dalla quale si ricavano subito la relazione fra energia interna e temperatura (quindi la capacità termica del sistema) e l'energia libera di Helmholtz (che genera le equazioni di stato).

Se si suppone che l'Hamiltoniana sia quadratica in tutte le variabili (sia la parte cinetica, sia l'eventuale potenziale delle forze) l'integrale (4.28) è un prodotto di integrali gaussiani e si può calcolare facilmente. Nel caso del gas perfetto monoatomico il procedimento riproduce esattamente quello che abbiamo già seguito nel primo capitolo, e sappiamo che questo genera le corrette equazioni di stato.

Come è possibile che il comportamento termodinamico del sistema sia lo stesso sia nell'ensemble microcanonico sia in quello canonico?

Nell'ensemble canonico, come si vede dalla (4.26), hanno densità di probabilità non nulla anche microstati con energia diversa da E . Dal punto di vista fisico, il gas in contatto con il termostato si porta alla temperatura T , e nel capitolo precedente abbiamo visto che questa corrisponde a un ben preciso valore dell'energia, dato da $U(T, V)$. Ma poiché il gas resta a contatto con il termostato, in ciascun istante l'energia può essere ancora scambiata fra i due sistemi anche se questi hanno la stessa temperatura: è la *media temporale* dell'energia trasferita che è nulla¹⁵. Osserviamo che

$$\frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \log(\mathcal{Z}) = \frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}}{\partial \beta^2} - \frac{1}{\mathcal{Z}^2} \left(\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} \right)^2 = \langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2.$$

Quindi, ricordando la (4.29), la fluttuazione quadratica media ΔE dell'energia intorno al valore E può essere calcolata mediante la formula

$$(\Delta E)^2 = \langle H^2 \rangle_T - \langle H \rangle_T^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} = -\frac{dT}{d\beta} \frac{\partial U}{\partial T} = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T}.$$

A temperatura fissata, la capacità termica a volume costante $\frac{\partial U}{\partial T}$ cresce proporzionalmente a N , dunque ΔE cresce come \sqrt{N} ; l'energia totale E , a sua volta, cresce come N , quindi l'ampiezza *relativa* delle fluttuazioni $\frac{\Delta E}{E}$ tende a zero per $N \rightarrow \infty$. In altre parole, nell'ensemble canonico insiemi di microstati con energia sensibilmente diversa da $E = U(T, V)$ hanno probabilità trascurabile quando N è grande, e quindi nel limite termodinamico le medie microcanoniche e quelle canoniche tendono a coincidere per tutte le osservabili.

¹⁵a scanso di confusioni, ricordiamo che qui E è il valore dell'energia in un dato istante, l'Hamiltoniana $H = H(q_A^\mu, p_A^\mu)$ fornisce il valore di E in funzione del microstato del sistema e $U = U(T, V)$ fornisce il valor medio di E all'equilibrio in funzione delle variabili macroscopiche di controllo.

4.5 Il teorema di equipartizione

Supponiamo che l'Hamiltoniana del sistema sia una funzione quadratica omogenea tanto nelle coordinate p_μ^A quanto nelle coordinate q_A^μ . Questo avviene nei gas ideali monoatomici, in cui H coincide con la somma delle energie cinetiche di tutte le molecole; ma avviene anche in presenza di forze lineari, come nel caso di un insieme di oscillatori armonici.

Dal punto di vista fisico, questo può corrispondere a situazioni diverse. Potremmo considerare, ad esempio, un gas in cui ogni molecola è costituita da una coppia di punti materiali connessi da una forza elastica. Oppure potremmo considerare il caso di un sistema di punti materiali connessi fra loro da forze elastiche come nel modello di un reticolo cristallino tridimensionale (in approssimazione lineare); in quest'ultimo caso non vi sono coordinate cicliche. Si tratta di un sistema ben diverso da un gas, e questo richiede qualche considerazione aggiuntiva.

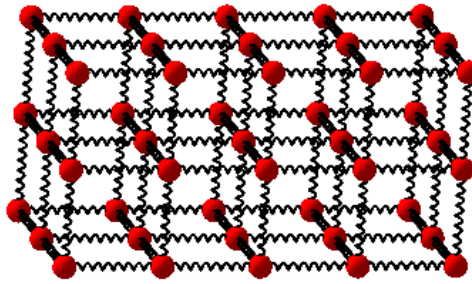


Fig. 4.1: un reticolo cubico di punti materiali connessi da molle

Nel caso di un gas ideale, per poter osservare un comportamento termodinamico si deve supporre che tutte le molecole siano contenute in un recipiente di volume V finito: se così non fosse, dal punto di vista fisico il gas si espanderebbe indefinitamente nello spazio e non raggiungerebbe alcun tipo di equilibrio termodinamico, e dal punto di vista matematico le quantità che abbiamo introdotto finora non sarebbero definite. Ad esempio, nell'integrale che definisce la funzione di partizione canonica l'integrazione sui momenti $p_\lambda^A \in [-\infty, \infty]$ converge perché è di tipo gaussiano: invece, l'integrazione sulle posizioni delle molecole dà un risultato finito solo perché è limitata all'interno del recipiente, altrimenti divergerebbe. In questo modo, la funzione di partizione viene a dipendere dal volume V , come abbiamo visto, che risulta quindi una delle variabili di controllo/risposta per il sistema. Se consideriamo un reticolo tridimensionale di N punti materiali connessi fra loro da molle con "lunghezza a riposo" d (che corrisponde al passo del reticolo) il sistema è sicuramente contenuto in un volume finito dello spazio fisico, ma questo dipende dal fatto che il potenziale delle forze tende ad infinito al crescere della distanza fra i punti. In questo caso, nel calcolo della funzione di partizione l'integrazione sulle posizioni dei punti converge anche se è estesa a tutto lo spazio fisico. La funzione di partizione non dipende più da V e le variabili coniugate di controllo/risposta sono solo la temperatura e l'entropia.

In generale, l'Hamiltoniana per un reticolo come quello della Fig.4.1 contiene un termine potenziale della forma

$$-\frac{k}{2} ((x_I - x_J)^2 + (y_I - y_J)^2 + (z_I - z_J)^2)$$

per ciascuna delle coppie di punti (I, J) che sono *primi vicini* nel reticolo (la disposizione spaziale

del reticolo è appunto determinata da quali sono i primi vicini di ciascun punto). Si noti che stiamo assumendo che le “molle” abbiano lunghezza a riposo d , e per avere questa forma del potenziale si devono scegliere come coordinate (x, y, z) di ciascun punto quelle che rappresentano lo *spostamento dalla posizione di equilibrio* di quel punto. In questa forma l’Hamiltoniana è una funzione quadratica omogenea in tutte le $6N$ coordinate nello spazio delle fasi. La matrice che rappresenta questa forma quadratica è simmetrica e definita positiva (lo zero delle coordinate corrisponde all’equilibrio stabile, quindi a un punto di minimo dell’energia totale) e può essere diagonalizzata con una trasformazione lineare di coordinate, secondo la procedura che ben conosciamo dalla teoria delle piccole oscillazioni intorno a una configurazione di equilibrio stabile. Nelle nuove coordinate (**coordinate normali**), l’Hamiltoniana sarà quella di un sistema di oscillatori armonici *disaccoppiati*, con frequenze diverse. Avremo dunque un’Hamiltoniana non solo quadratica, ma completamente disaccoppiata, ossia della forma

$$H(q_A^\mu, p_\mu^A) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M a_{(i)} (x^i)^2, \quad (4.31)$$

dove le coordinate x^i possono essere tanto le q_A^μ quanto le p_μ^A . Nel caso del reticolo, non ci sono coordinate cicliche e $M = 2nN$ (come sempre, n è il numero di gradi di libertà per molecola); in altri casi potremmo avere alcune coordinate cicliche, $M < 2nN$, e in tal caso dobbiamo confinare tali coordinate in un intervallo finito I , altrimenti l’integrale (4.28) diverge.

Con queste assunzioni, l’integrale (4.20) si fattorizza nel prodotto di M integrali gaussiani:

$$\mathcal{Z} \propto \prod_{i=1}^M \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \frac{a_{(i)} (x^i)^2}{2}} dx = \prod_{i=1}^M \sqrt{\frac{2\pi}{a_{(i)}\beta}}$$

da cui segue

$$\log(\mathcal{Z}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M (\log(2\pi) - \log(a_{(i)}) - \log(\beta)) + C = -\frac{M}{2} \log(\beta) + C',$$

dove tanto i valori delle costanti $a_{(i)}$, cioè le masse e le costanti elastiche, quanto gli eventuali $nN - M$ integrali sulle coordinate cicliche concorrono alla costante C' che non dipende da β (ma nel caso di un gas dipende dal volume in cui è confinato il sistema). L’energia interna del sistema è dunque

$$U(T) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}) = \frac{M}{2\beta} = \frac{M}{2} kT.$$

Altrimenti detto, *ciascun termine quadratico nell’Hamiltoniana dà un uguale contributo $\frac{1}{2}kT$ alla capacità termica del sistema, indipendentemente dalle masse e dalle costanti di forza.*

Ad esempio, nel caso di un gas ideale monoatomico $n = 3$, tutte le coordinate q_A^μ sono cicliche e pertanto $M = 3N$. La capacità termica è uguale a $\frac{3}{2}kN$ e il calore specifico a volume costante è $c_V = \frac{3}{2}$. In effetti, è possibile dimostrare la seguente proposizione generale:

Teorema di equipartizione:

Il valor medio di ciascun termine quadratico dell’Hamiltoniana è uguale a $\frac{1}{2}kT$.

Da questa segue il risultato che abbiamo già trovato. Possiamo dimostrare facilmente il teorema di equipartizione nell'ensemble canonico¹⁶ per un'Hamiltoniana della forma (4.31), osservando che il valor medio di un termine $\frac{a_{(i)}}{2}(x^i)^2$, fattorizzando gli integrali sulle singole coordinate, risulta uguale a

$$\langle \frac{a_{(i)}}{2}(x^i)^2 \rangle_T = \frac{1}{2} \frac{\int a_{(i)} x^2 e^{-\beta a_{(i)} \frac{x^2}{2}} dx}{\int e^{-\beta a_{(i)} \frac{x^2}{2}} dx} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \left(\int e^{-\beta a_{(i)} \frac{x^2}{2}} dx \right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log \left(\sqrt{\frac{2\pi}{a_{(i)}\beta}} \right) = \frac{1}{2\beta}.$$

R.C. Tolman formulò nel 1918 una generalizzazione del teorema di equipartizione, che vale quando (come abbiamo supposto finora) le coordinate x^i , ovvero (q_A^μ, p_μ^A) , sono coordinate globali nello spazio delle fasi.

Legge di equipartizione generalizzata:

Per ogni valore degli indici (i, j) si ha

$$\langle x^i \frac{\partial H}{\partial x^j} \rangle_T = \delta_j^i kT,$$

dove δ_j^i è la delta di Kronecker.

Il teorema di equipartizione segue da questa legge nel caso in cui H abbia la forma (4.31): in questo caso, infatti, $x^i \frac{\partial H}{\partial x^i} = a_{(i)}(x^i)^2$. Questa formulazione, tuttavia, non vale se si usano coordinate che non sono globali (ad esempio le coordinate azione-angolo). Recentemente è stata introdotta una forma ancora più generale della legge di equipartizione, che è indipendente dalle coordinate e vale anche se non esistono coordinate globali nello spazio delle fasi:

Legge di equipartizione intrinseca:

Per ogni campo vettoriale regolare X sullo spazio delle fasi si ha

$$\langle X(H) \rangle_T = \frac{kT}{\text{Vol}(\mathcal{M}_E)} \int_{\mathcal{M}_E} \text{div}(X) d\mu,$$

Qui $d\mu$ è la misura invariante di Liouville sullo spazio delle fasi e \mathcal{M}_E , come sopra, è la regione dello spazio delle fasi individuata da $H \leq E$ (si suppone che H sia limitata inferiormente). La formula di Tolman si ottiene come caso particolare prendendo $X = x^i \frac{\partial}{\partial x^j}$: infatti, se le coordinate sono canoniche, $\text{div}(x^i \frac{\partial}{\partial x^j}) = \delta_j^i$, quindi $\int_{\mathcal{M}_E} \text{div}(x^i \frac{\partial}{\partial x^j}) d\mu = \text{Vol}(\mathcal{M}_E) \delta_j^i$.

Il teorema di equipartizione permette di prevedere immediatamente la capacità termica (a volume costante) di un sistema, $\frac{\partial U}{\partial T}$, solo sulla base del numero di termini presenti nell'Hamiltoniana. Se ad esempio considerassimo un gas biatomico, trascurando i gradi di libertà vibrazionali interni alle molecole ogni molecola dovrebbe essere modellizzata da una coppia di punti materiali vincolati a

¹⁶Il teorema di equipartizione vale anche nell'ensemble microcanonico, ma la dimostrazione è più complicata.

stare a distanza costante. Una molecola di questa forma ha 5 gradi di libertà, da cui si ricava una capacità termica uguale a $\frac{5}{2}Nk$.

Per un reticolo cristallino, come abbiamo visto, $M = 6N$ e la capacità termica teorica risulta uguale a $3Nk$. Da qui, ponendo N uguale al numero di Avogadro N_0 , si ottiene che il **calore specifico molare** (ossia la capacità termica di una mole di sostanza) deve risultare lo stesso per tutti i solidi cristallini, $3kN_0 \approx 25 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (**legge di Dulong-Petit**).

In realtà, mentre per i solidi e per i gas monoatomici il calore specifico misurato sperimentalmente (lontano dalle transizioni di fase e per temperature non troppo basse) corrisponde effettivamente a quello teorico, per i gas poliatomici i valori sperimentali risultano in disaccordo con quelli forniti dal teorema di equipartizione. Un problema ancora più grave fu osservato alla fine del XIX secolo in relazione alla distribuzione dell'energia irradiata da un *corpo nero* ideale a temperatura T . In questo caso, l'utilizzo del teorema di equipartizione non solo produce risultati diversi da quelli osservati per le alte frequenze, ma determina una previsione paradossale anche a livello teorico. Infatti il sistema corrisponde in quel caso a infiniti oscillatori armonici, e in ciascun intervallo di frequenze di ampiezza prefissata $[\nu, \nu + \Delta\nu]$ il numero di oscillatori distinti che hanno frequenza caratteristica appartenente a quell'intervallo cresce come ν^2 . Per il teorema di equipartizione, ognuno di questi oscillatori ha energia media uguale a kT (un oscillatore armonico unidimensionale ha due termini quadratici nell'Hamiltoniana), e quindi la densità di energia irradiata in un intervallo di frequenza $d\nu$ dovrebbe risultare proporzionale a $\nu^2 kT d\nu$ (**legge di Rayleigh-Jeans**). Questo risultato mostra che a qualunque temperatura la densità di energia dovrebbe tendere ad infinito al crescere della frequenza (*catastrofe ultravioletta*), il che è evidentemente assurdo anche dal punto di vista teorico. I risultati sperimentali sono invece in accordo con la **legge di Planck**, per cui la densità di energia per intervallo di frequenza è uguale a

$$\frac{2\pi h}{c^2} \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu$$

Planck ricavò questa legge supponendo che nel calcolo del valor medio dell'energia degli oscillatori si dovesse suddividere lo spazio delle fasi di ciascun oscillatore in celle corrispondenti a intervalli di energia di ampiezza $\frac{h\nu}{2\pi}$. Calcolando la funzione di partizione Z a temperatura T (4.10) e ricavando da quella l'energia media dell'oscillatore *senza passare al limite continuo*, si ottiene proprio la legge di Planck. Solo con la formulazione della meccanica quantistica si poté dare una giustificazione teorica al fatto che i livelli di energia dell'oscillatore armonico assumono solo i valori della successione $E_n = \frac{h\nu}{2\pi} \left(n + \frac{1}{2}\right)$ (dove h è la costante di Planck).

4.6 Il paradosso di Gibbs

L'espressione dell'entropia che abbiamo ottenuto coi metodi fin qui esposti pone un problema concettuale che fu evidenziato per la prima volta da Gibbs nel 1875.

Per un gas perfetto monoatomico, in base alla definizione data finora, la funzione di partizione e l'energia libera di Gibbs risultano come abbiamo già visto

$$\mathcal{Z} = V^N (2\pi m k T)^{\frac{3N}{2}}, \quad A = -kT \log \mathcal{Z} = -kTN \left(\log(V) + \frac{3}{2} \log(T) + \frac{3}{2} \log(2\pi km) \right)$$

quindi l'entropia risulta

$$S = -\frac{\partial A}{\partial T} = kN \left(\log(V) + \frac{3}{2} \log(T) + \frac{3}{2} (\log(2\pi km) + 1) \right). \quad (4.32)$$

Ora, supponiamo di avere un contenitore diviso in due parti separate da una parete. Nella parte destra, di volume V_1 , c'è un gas con N_1 molecole; nella seconda c'è un altro gas, con N_2 molecole. Il tutto è a contatto termico con un termostato a temperatura T . L'entropia totale del sistema sarà la somma delle due entropie:

$$\begin{aligned} S &= S_1 + S_2 = \\ &= k \log(V_1^{N_1} V_2^{N_2}) + \frac{3}{2} k (N_1 + N_2) \log(T) + \\ &\quad + \frac{3}{2} k (N_1 \log(2\pi km_1) + N_2 \log(2\pi km_2) + N_1 + N_2). \end{aligned}$$

Se ora rimuoviamo la parete che separa le due parti del recipiente, i due gas si mescolano. La temperatura rimane T , ma ciascuno dei gas ha a disposizione l'intero volume $V = V_1 + V_2$. L'entropia totale del sistema dopo il mescolamento diventa

$$S = k \log(V^{N_1+N_2}) + \frac{3}{2} k (N_1 + N_2) \log(T) + \frac{3}{2} k (N_1 \log(2\pi km_1) + N_2 \log(2\pi km_2) + N_1 + N_2)$$

e quindi si ha un aumento di entropia (*entropia di mescolamento*) uguale a

$$\Delta S = kN_1 \log\left(\frac{V}{V_1}\right) + kN_2 \log\left(\frac{V}{V_2}\right) > 0;$$

questo è perfettamente coerente con il fatto che il mescolamento dei due gas è un processo termodinamicamente irreversibile. Il paradosso nasce dal fatto che l'aumento di entropia non dipende dalla natura dei due gas, e quindi avviene anche se, ad esempio, abbiamo $V_1 = V_2$, $N_1 = N_2$ e il gas è lo stesso in entrambe le parti del contenitore. Quando rimuoviamo la parete interna, dovrebbe verificarsi un aumento di entropia $\Delta S = 2N_1 \log(2)$: ma dato che il gas ha la stessa temperatura, densità e pressione in entrambe le parti del contenitore, sia prima che dopo, lo stato macroscopico del sistema non è cambiato in alcun modo! Se davvero l'entropia fosse aumentata, allora potremmo aumentarla indefinitamente inserendo e togliendo a più riprese la parete, senza mai alterare in questo modo lo stato del gas e senza compiere lavoro sul sistema (se invece i due gas fossero diversi non potremmo riportare tutte le molecole del primo gas nel volume V_1 e quelle del secondo gas nel volume V_2 senza compiere lavoro).

Di fatto, l'entropia che risulta dall'equazione (4.32) non è neppure una grandezza estensiva: se raddoppiamo il volume V e il numero di molecole N , a parità di temperatura T il valore ottenuto per l'entropia non raddoppia come invece dovrebbe avvenire.¹⁷

Fu lo stesso Gibbs a suggerire che la soluzione del problema si possa ottenere modificando la definizione della funzione di partizione, e precisamente dividendola per $N!$. Infatti, usando la solita approssimazione di Stirling $\log(N!) \approx N \log(N) - N$ si ottiene in questo caso

$$S = kN \left(\log \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \log(T) + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \log(2\pi km) \right).$$

Da qui si vede che l'entropia, così ridefinita, dipende dal volume attraverso il rapporto V/N e risulta quindi una grandezza estensiva. Quindi, se la densità di ciascun gas resta la stessa prima e dopo la rimozione della parete divisoria (cosa che avviene se il gas è il medesimo e ha inizialmente la stessa densità dalle due parti) allora l'entropia non varia.

Idealmente, la ridefinizione corrisponderebbe a supporre che, quando le N molecole del sistema sono fisicamente indistinguibili, lo scambio di due molecole non alteri il *microstato* del sistema. La divisione per $N!$ (*correct Boltzmann counting*) non è giustificabile nell'ambito della fisica classica poiché due molecole, anche se identiche fra loro, sono fisicamente distinte: se però si deriva la meccanica statistica classica come limite della meccanica statistica quantistica, si ottiene per la funzione di partizione la definizione

$$\mathcal{Z}(T, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} \int_{\Gamma} e^{-\frac{1}{kT} H(q_A^\mu, p_\mu^A)} dq_1^1 \dots dp_n^N \quad (4.33)$$

che useremo d'ora in poi (l'ulteriore fattore h^{-3N} , dove h è la costante di Planck, rende la funzione \mathcal{Z} adimensionale: esso corrisponde al volume di una cella elementare nello spazio delle fasi tenendo conto del principio di indeterminazione di Heisenberg).

Usando la (4.33) per calcolare l'energia libera A e conseguentemente l'entropia di un gas ideale monoatomico, e sostituendo $T = \frac{2}{3} \frac{E}{kN}$ come si ricava dal teorema di equipartizione, si ottiene la **formula di Sackur-Tetrode**

$$S(V, E, N) = kN \log \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3h^2 N} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2}.$$

¹⁷Ma non abbiamo finora ottenuto tutti i risultati proprio supponendo che l'entropia sia estensiva? In realtà, nei calcoli fatti finora noi abbiamo sempre utilizzato l'espressione dell'entropia, come funzione di V e di T (o di V e di E) a N fissato, e a meno di una costante; in effetti, fisicamente si possono solo osservare *differenze* di entropia. La costante che non avevamo mai esplicitato, però, può dipendere da N , ed è proprio questa dipendenza che determina l'estensività o meno dell'espressione ottenuta.

4.7 Ensemble grancanonico

Nei sistemi reali, il numero N di molecole del sistema non è noto con esattezza; in alcuni casi, inoltre, tale numero può variare in funzione dello stato termodinamico. Se si considera una reazione fra specie chimiche, ad esempio del tipo $A + B \rightleftharpoons C + D$, il numero di molecole di ciascuna delle specie in un miscuglio può variare a seconda della temperatura o della pressione. In questo caso la condizione di equilibrio termodinamico (4.13), in presenza di k tipi diversi di molecole, diventa

$$dU = T dS - p dV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i \quad (4.34)$$

dove N_i è il numero di molecole dell' i -esima specie; le variabili μ_i sono dette **potenziali chimici** e descrivono in che modo l'energia interna del sistema cambia a seguito della comparsa o scomparsa di una nuova molecola della specie corrispondente.

Notiamo che in ciascuna coppia di variabili coniugate (T, S) , (p, V) , (μ_i, N_i) , la prima variabile è una *grandezza intensiva*, mentre la seconda è una *grandezza estensiva*. In altri termini, se consideriamo un sistema formato da α copie dello stesso sistema X , tutte nello stesso stato termodinamico, per il sistema complessivo le variabili intensive avranno lo stesso valore dei singoli sottosistemi, mentre le variabili estensive saranno tutte moltiplicate per α . Poiché U è essa stessa una grandezza estensiva, ne consegue che per ogni α si deve avere

$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_i) = \alpha U(S, V, N_i),$$

ossia U deve essere una *funzione omogenea di grado 1* di queste variabili. Per il teorema di Eulero sulle funzioni omogenee, si ha dunque

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{i=1}^k \frac{\partial U}{\partial N_i} N_i \quad \Rightarrow \quad U = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i,$$

dove abbiamo tenuto conto delle equazioni di stato generate da U attraverso la (4.34). Da qui si ottiene l'espressione dell'*energia libera di Gibbs*

$$G(T, p, N) = U - TS + pV = \sum_{i=1}^k \mu_i N_i$$

e l'*equazione di Gibbs-Duhem*

$$\sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = -SdT + Vdp.$$

Nelle reazioni chimiche, le variazioni dei numeri N_i di molecole delle diverse specie sono vincolate fra loro dai **coefficienti stechiometrici** della reazione.

Ad esempio, nel caso della reazione di sintesi dell'acqua, $2H_2 + O_2 \rightleftharpoons 2H_2O$, denotando con N_1 , N_2 e N_3 rispettivamente i numeri di molecole di H_2 , O_2 e H_2O , dovremo sempre avere $\frac{1}{2}\Delta N_1 = \Delta N_2 = -\frac{1}{2}\Delta N_3$. In generale, trattando N_i come variabili continue e denotando con

ν_i i coefficienti stechiometrici del membro di sinistra della reazione chimica e con $-\nu_i$ quelli del membro di destra, l'equazione chimica implica $\frac{dN_i}{\nu_i} = \frac{dN_j}{\nu_j}$ per tutti gli (i, j) .

Attraverso queste relazioni è possibile prevedere quante molecole di ciascuna specie saranno presenti nel sistema all'equilibrio, ad esempio in funzione di p e T .

Oltre al caso delle reazioni chimiche, ci sono altri ambiti fisici in cui l'evoluzione del sistema determina anche un cambiamento del numero di costituenti elementari. Uno è quello delle *transizioni di fase*: dal punto di vista fisico/chimico, le molecole che si trovano in fase gassosa hanno proprietà diverse da quelle in fase liquida, ecc., e durante una transizione di fase si ha – a temperatura costante – un'assorbimento o una cessione di calore (*calore latente*) che corrisponde al passaggio di molecole da una fase all'altra. Nella *teoria quantistica dei campi*, infine, il numero di particelle presenti non è una proprietà del sistema fisico in sé (come è invece in meccanica quantistica) ma dipende dallo stato del sistema: le interazioni comportano una differenza fra l'insieme delle particelle entranti e quello delle particelle uscenti, e non solo uno scambio di energia e quantità di moto fra le medesime particelle.

Con l'ensemble canonico abbiamo descritto un sistema X che può scambiare energia con un termostato, a partire dall'ipotesi che il sistema complessivo (X + termostato) sia isolato e quindi sia descritto dell'ensemble microcanonico: supporremo ora di avere un sistema che può scambiare con il termostato non solo energia, ma anche molecole.

Detto N il numero di molecole del sistema X (che supponiamo tutte uguali) il primo principio della termodinamica, riferito al sistema X , sarà espresso da

$$dU = T dS - p dV + \mu dN. \quad (4.35)$$

Da qui, considerando U come funzione di (S, V, N) , si ha che

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}. \quad (4.36)$$

Se supponiamo di invertire rispetto a S la funzione $U(S, V, N)$, in modo da ottenere un'espressione $S = S(E, V, N)$ tale che $S(U(s, V, N), V, N) \equiv s$, derivando entrambi i membri rispetto a N e ricordando che $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ avremo la relazione

$$\frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial U}{\partial N} + \frac{\partial S}{\partial N} = \frac{\mu}{T} + \frac{\partial S}{\partial N} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}. \quad (4.37)$$

Poiché abbiamo introdotto una nuova coppia di variabili coniugate, (μ, N) , possiamo introdurre un ulteriore potenziale termodinamico, detto **potenziale grancanonico** (o **energia libera di Landau**), definito da

$$\mathcal{G}(T, V, \mu) = U - TS - \mu N = -pV.$$

La funzione $U - TS$, espressa in termini di T e di V , non è altro che l'energia libera di Helmholtz A , e con questa scelta di variabili di controllo si ha $S = -\frac{\partial A}{\partial T}$. Avremo dunque

$$\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu} = -N. \quad (4.38)$$

Per ottenere i potenziali termodinamici a partire dall'Hamiltoniana del sistema dobbiamo ragionare analogamente a come abbiamo fatto nel passaggio dall'ensemble microcanonico a quello canonico.

Dobbiamo cioè supporre che il nostro sistema X sia immerso in un sistema più grande $X + R$, che si trova in equilibrio termodinamico a temperatura T e con un numero totale di molecole \mathcal{N} , e che X possa scambiare con R sia energia che molecole. Supponiamo che \mathcal{N} sia molto grande e il sistema complessivo abbia una capacità termica praticamente infinita. La densità di probabilità di uno stato di X con energia E_1 e numero di molecole N_1 sarà dunque proporzionale al volume dell'insieme complessivo di stati di $X + R$ in cui R ha energia $E - E_1$ e numero di molecole $\mathcal{N} - N_1$.

Occorre però chiedersi qual è, in queste condizioni, lo spazio delle fasi del sistema X , dato che il numero di molecole è variabile. Sappiamo che quando il sistema ha N_1 molecole i microstati del sistema sono parametrizzati dal prodotto cartesiano di N_1 copie dello spazio delle fasi della singola molecola (quest'ultimo ha dimensione $2n$, dove n è il numero di gradi di libertà della molecola),¹⁸ quindi sarà uno spazio Γ_{X,N_1} di dimensione $2n N_1$, dove saranno definite le coordinate canoniche (q_A^μ, p_μ^A) , $\mu = 1, \dots, n$ e $A = 1, \dots, N_1$. Se consideriamo tutti i valori possibili di N_1 , lo spazio degli stati del sistema X sarà

$$\Gamma_X = \bigcup_{N_1=0}^{\mathcal{N}} \Gamma_{X,N_1}.$$

Questo spazio è l'unione di componenti sconnesse, ognuna delle quali ha una dimensione diversa.¹⁹ Lo stesso si può scrivere per il sistema R . Poiché il numero totale di molecole del sistema complessivo $X + R$ deve essere sempre uguale a \mathcal{N} , per lo spazio delle fasi Γ del sistema complessivo $X + R$ si avrà $\Gamma \neq \Gamma_X \times \Gamma_R$: si avrà invece

$$\Gamma = \bigcup_{N_1=0}^{\mathcal{N}} (\Gamma_{X,N_1} \times \Gamma_{R,\mathcal{N}-N_1})$$

La densità di probabilità di un microstato del sistema X con energia E_1 e numero di molecole N_1 , a questo punto, sarà proporzionale al volume dell'insieme degli stati in cui il sistema R ha energia $E_2 = E - E_1$ e numero di molecole $N_2 = \mathcal{N} - N_1$. Questo volume è proporzionale all'esponentiale di $\frac{1}{k} S_2(E - E_1, \mathcal{N} - N_2)$, dove S_2 è l'entropia del sistema R . Con passaggi analoghi a quelli (4.25) fatti nella sezione 4.4, e tenendo conto della (4.37), se supponiamo $E_1/E \ll 1$ e $N_1/\mathcal{N} \ll 1$ avremo

$$S_2(E - E_1, \mathcal{N} - N_2) \approx S_2(E, \mathcal{N}) - E_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \right|_{E_2=E} - N_1 \left. \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \right|_{N_2=\mathcal{N}} = S_2(E) - \frac{E_1}{T} + \frac{\mu N_1}{T}; \quad (4.39)$$

dunque per la densità di probabilità $\rho(q_A^\mu, p_\mu^A, N)$ di un microstato di X con numero N di molecole si avrà

$$\rho(q_A^\mu, p_\mu^A, N) \propto \exp \left(-\frac{1}{kT} H(q_A^\mu, p_\mu^A) + \frac{\mu N}{kT} \right),$$

dove con $H(q_A^\mu, p_\mu^A)$ intendiamo l'hamiltoniana delle sole molecole appartenenti a X , che supponiamo non interagenti con le molecole di R . Usando il fattore di normalizzazione che

¹⁸Assumere che lo spazio delle fasi complessivo sia il prodotto degli spazi delle fasi delle singole molecole implica solo che non vi siano *vincoli* fra le molecole: non esclude in alcun modo che vi siano *interazioni* fra le molecole.

¹⁹In teoria quantistica dei campi lo spazio degli stati (infinito-dimensionale, in quel caso) ha la medesima struttura ed è noto come *spazio di Fock*.

compare nella (4.33), e rappresentando per comodità la dipendenza da T attraverso il solito parametro $\beta = \frac{1}{kT}$, nel limite $\mathcal{N} \rightarrow \infty$ otteniamo

$$\rho(q_A^\mu, p_\mu^A, N) = \frac{1}{N!h^{3N}} \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}(\mu, T)} e^{-\beta(H(q_A^\mu, p_\mu^A) - \mu N)},$$

dove

$$\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{\Gamma_{X,N}} e^{-\beta(H(q_A^\mu, p_\mu^A) - \mu N)} dq_1^1 \dots dp_n^N, \quad (4.40)$$

è la **funzione di partizione grancanonica** (come in (4.33), la dipendenza dal volume V è sottintesa). Derivando $\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu)$ rispetto a μ e dividendo per \mathcal{Z}_{gc} otteniamo subito il valor medio del numero di molecole:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial \mu} \log(\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu))$$

Questo sarà il valore della grandezza N che compare nelle relazioni termodinamiche. Similmente, ricordando che il valor medio dell'Hamiltoniana H coincide con la grandezza termodinamica U , si ricava

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu)) = \mu N - U.$$

Quest'ultima equazione ci permette di identificare il potenziale grancanonico:

$$\mathcal{G} = -\frac{1}{\beta} \log(\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu)) = -kT \log(\mathcal{Z}_{gc}(\beta, \mu)). \quad (4.41)$$

Infatti, usando il fatto che $\frac{\partial}{\partial T} = \frac{d\beta}{dT} \frac{\partial}{\partial \beta} = -k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta}$ otteniamo

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial T} &= k\beta^2 \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{\beta} \log(\mathcal{Z}_{gc}) \right) = -k \log(\mathcal{Z}_{gc}) + k\beta \frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}_{gc}) = \\ &= k\beta(\mathcal{G} - U + \mu N) = k\beta(-ST) = -S, \\ \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial \mu} &= -N. \end{aligned}$$

Introducendo la variabile $z = \exp\left(\frac{\mu}{kT}\right)$, detta **fugacità**, e ricordando la definizione di \mathcal{Z} (4.33), la funzione di partizione grancanonica si può riesprimere nella forma

$$\mathcal{Z}_{gc}(T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \mathcal{Z}(T, N). \quad (4.42)$$

Bisogna far attenzione al fatto che esprimere \mathcal{Z}_{gc} in funzione di (T, z) (viste come variabili indipendenti) anziché di (T, μ) cambia il risultato della derivazione parziale rispetto a T : in particolare si ha

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log(\mathcal{Z}_{gc}(T, z)) = -U;$$

questo spiega l'apparente discrepanza delle formule che si trovano in testi differenti.

Se trascuriamo le interazioni fra molecole e riduciamo l'Hamiltoniana alla semplice somma delle Hamiltoniane $h(q^\mu, p_\mu)$ delle singole molecole, come nel caso del gas ideale, allora

$$\mathcal{Z}(T, N) = \frac{1}{N! h^{3N}} Z^N, \quad Z = \int_{\mathcal{F}} e^{-\frac{1}{kT} h(q^\lambda, p_\lambda)} dq^1 \dots dq^n dp_1 \dots dp_n$$

e quindi in questo caso otteniamo

$$\mathcal{Z}_{gc}(z, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left(\frac{z}{h^3} Z \right)^N = \exp \left(\frac{z}{h^3} Z \right).$$

Per concludere, analogamente a quanto si è fatto nella sezione 4.4 possiamo calcolare le medie delle fluttuazioni di E e di N per mostrare che le *fluttuazioni medie relative* $\frac{\Delta E}{E}$ e $\frac{\Delta N}{N}$ tendono a zero nel limite termodinamico: questo spiegherebbe perché l'ensemble grancanonico risulta fisicamente equivalente all'ensemble canonico. Per le fluttuazioni di N , tuttavia, c'è un'osservazione importante da fare. Si ricava facilmente che

$$\frac{\partial^2}{\partial \mu^2} \log \mathcal{Z}_{gc}(\mu, T) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial^2 \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \mu^2} - \left(\frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \mu} \right)^2 = \beta^2 (\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2)$$

e quindi la media quadratica delle fluttuazioni è data da

$$(\Delta N)^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = -kT \frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \mu^2};$$

poiché $\mathcal{G} = -pV$, e quindi $\frac{\partial^2 \mathcal{G}}{\partial \mu^2} = -V \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}$, troviamo che

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{N} = kT \frac{V}{N} \frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}.$$

Ora, sappiamo che T , p , μ e $\frac{V}{N}$ sono tutte quantità intensive; se la derivata seconda $\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}$ ha un valore finito, il secondo membro resta finito nel limite termodinamico $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ (con V/N costante). Quindi in quel limite $\frac{\Delta N}{N} \approx \frac{1}{\sqrt{N}}$. Ma si può dimostrare (qui non lo faremo) che $\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}$ è proporzionale alla **compressibilità isoterma**. Quest'ultima diventa infinita quando avviene una **transizione di fase del primo ordine**: durante la transizione di fase la pressione rimane costante al variare del volume. Vicino a una transizione di fase, dunque, le fluttuazioni relative di N non si annullano nel limite termodinamico. Più in generale, le transizioni di fase sono connesse all'esistenza di singolarità delle derivate del potenziale grancanonico (e quindi della funzione di partizione \mathcal{Z}_{gc}).

4.8 Appendice A: sistemi dinamici su spazi di misura

4.8.1 Spazi di misura

Ricordiamo innanzitutto gli elementi fondamentali della *teoria della misura*, che è a fondamento sia della teoria dell'integrazione sia della teoria della probabilità.

Una σ -*algebra* su un insieme S è una collezione \mathcal{F} di sottoinsiemi di S tale che

1. $S \in \mathcal{F}$
2. se $A \in \mathcal{F}$ allora il complementare di A è anch'esso appartenente a \mathcal{F} ;
3. l'unione di una qualunque collezione numerabile di insiemi appartenenti a \mathcal{F} è anch'essa appartenente a \mathcal{F} .

Da queste condizioni segue che anche l'intersezione di due o più insiemi appartenenti a \mathcal{F} deve appartenere a \mathcal{F} (infatti l'intersezione di due insiemi è il complementare dell'unione dei loro complementari). Inoltre anche l'insieme vuoto appartiene a \mathcal{F} , e la differenza insiemistica di due elementi di \mathcal{F} è anch'essa appartenente a \mathcal{F} .

Se S è uno spazio topologico, la più piccola σ -algebra che include tutti gli insiemi aperti su S è detta σ -*algebra di Borel*. Da notare che l'algebra di Borel includerà automaticamente tutti gli aperti, tutti i chiusi e tutte le unioni e intersezioni di aperti e di chiusi. In senso più restrittivo, quando si parla di σ -algebra di Borel su \mathbb{R}^n si intende quella relativa all'usuale topologia euclidea.

Uno *spazio di misura* è una terna (S, \mathcal{F}, μ) , dove S è un insieme, \mathcal{F} è una σ -algebra su S e $\mu : \mathcal{F} \rightarrow [0, +\infty]$ è una funzione tale che se $A, B \in \mathcal{F}$ sono disgiunti allora $\mu(A \cup B) = \mu(A) + \mu(B)$. Ogni insieme $A \in \mathcal{F}$ è detto *misurabile* e il valore $\mu(A)$ è detto *misura* di A .

Dati due spazi di misura $(S_1, \mathcal{F}_1, \mu_1)$ e $(S_2, \mathcal{F}_2, \mu_2)$, il loro *prodotto* è lo spazio di misura $(S_1 \times S_2, \mathcal{F}, \mu)$ dove \mathcal{F} è la σ -algebra generata da tutti i prodotti cartesiani $A \times B$, con $A \in \mathcal{F}_1$ e $B \in \mathcal{F}_2$, e $\mu(A \times B) = \mu_1(A)\mu_2(B)$.

Una misura è detta *completa* se ogni sottoinsieme di un insieme di misura nulla è misurabile (e allora ha necessariamente misura nulla).

Date due misure μ e μ' definite sulla stessa σ -algebra, si dice che μ' è *assolutamente continua* rispetto a μ se tutti gli insiemi che hanno misura nulla per μ hanno misura nulla anche per μ' .

Una misura tale che $\mu(S) = 1$ è detta *misura di probabilità*. Se una misura è tale che $\mu(S) < \infty$, allora la misura si può normalizzare a 1 (dividendo per $\mu(S)$) per ottenere una misura di probabilità; ma la definizione di misura include anche i casi in cui $\mu(S) = \infty$.

Due esempi importanti di misure su \mathbb{R}^n sono questi:

- Su \mathbb{R} , la **misura di Lebesgue** è definita sulla σ -algebra generata²⁰ dagli intervalli $[a, b]$, con $\mu([a, b]) = |b - a|$. La misura di Lebesgue si estende a \mathbb{R}^n come misura prodotto ed è una misura boreliana completa. Rispetto a questa misura, la controimmagine di un valore regolare di una funzione (ossia un generico insieme di livello di una funzione differenziabile) ha necessariamente misura nulla, dato che è il complementare di un aperto denso.
- la **misura di Dirac** relativa a un punto $x \in \mathbb{R}^n$ è la misura μ per cui $\mu(A) = 1$ se $x \in A$ e $\mu(A) = 0$ se $x \notin A$.

4.8.2 Integrazione sugli spazi di misura

La teoria della misura è alla base della definizione di integrale di una funzione secondo Lebesgue. Senza entrare qui nei dettagli della teoria generale dell'integrazione, possiamo immaginare di denotare la misura di un qualunque insieme (misurabile) A in questo modo:

$$\mu(A) = \int_S I_A d\mu$$

dove

$$I_A(x) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \in A \\ 0 & \text{se } x \notin A \end{cases}$$

è la **funzione indicatrice** o **funzione caratteristica** dell'insieme A . Questa notazione si può estendere a una generica combinazione lineare di funzioni indicatrici: chiameremo **funzioni semplici** le funzioni di questo tipo. Se $s = \sum_i a_i I_{A_i}$ per una certa collezione di insiemi misurabili $\{A_i\}$, definiamo

$$\int_S s d\mu = \sum_i a_i \mu(A_i)$$

Possiamo anche definire l'integrale della funzione semplice s ristretto a un dominio (misurabile) $B \subset S$ ponendo

$$\int_B s d\mu = \sum_i a_i \mu(A_i \cap B).$$

A partire da queste definizioni, possiamo estendere la definizione di integrale a funzioni più generali. Presa una funzione $f : S \rightarrow \mathbb{R}$, possiamo considerare una **partizione** di \mathbb{R} in intervalli B_i , e prendere le loro controimmagini in S . È facile vedere che l'insieme delle controimmagini $f^{-1}(B_i)$ forma a sua volta una partizione di S (si noti che se f non è suriettiva, e B_i non è contenuto nell'immagine di f , la controimmagine $f^{-1}(B_i)$ è l'insieme vuoto, che ha misura nulla per definizione). Se f è tale che queste controimmagini siano insiemi misurabili in S (comunque sia stata scelta la partizione su \mathbb{R}) diciamo che f è una **funzione misurabile**. In questo caso possiamo fare la combinazione lineare delle misure di tali controimmagini,

$$\sum_i f_i \mu(f^{-1}(B_i))$$

²⁰una σ -algebra è generata da una collezione di sottoinsiemi se è formata da tutti questi, da tutti i loro complementari e da tutte le loro unioni numerabili.

dove i valori reali f_i sono stati scelti in modo che $f_i \in B_i$ (f_i potrebbe essere, ad esempio, il valore di f nel punto medio di B_i). Il valore così ottenuto non è altro che l'integrale di una funzione semplice.

Intuitivamente, questa somma approssimerà l'integrale della funzione f tanto meglio quanto più è "fitta" la partizione considerata.

Per dare una definizione rigorosa di integrale in questo modo, tuttavia, ci vuole qualche ulteriore accorgimento. Si può considerare in primo luogo il caso delle funzioni non negative, $f : S \rightarrow [0, +\infty]$, assumere che tutti gli insiemi B_i limitati, e prendere $f_i = \inf(B_i)$. Possiamo allora definire

$$\int_S f d\mu = \sup \left(\int_S s d\mu \right),$$

dove si considerino tutte le possibili partizioni B_i (e le funzioni semplici s associate). Per una funzione f generica, la si scrive come la differenza di due funzioni non negative: $f = f_+ - f_-$, dove

$$f_+(x) = \begin{cases} f(x) & \text{se } f(x) \geq 0 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad f_-(x) = \begin{cases} -f(x) & \text{se } f(x) < 0 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

A questo punto si definisce l'integrale di f come differenza fra integrali di funzioni non negative:

$$\int_S f d\mu = \int_S f_+ d\mu - \int_S f_- d\mu.$$

Una funzione μ -misurabile f è **integrabile** (nel senso di Lebesgue) se l'integrale del suo valore assoluto è finito, $\int_S |f| d\mu < \infty$.

Una costruzione diversa, che ci servirà nel contesto della meccanica statistica, è quella in cui si considera una partizione di S in insiemi misurabili A_i (celle), e si approssima una generica funzione continua f con una funzione costante in ciascuna cella, che in tale cella assume un valore incluso nell'immagine della cella sotto f : ad esempio, nel caso di celle rettangolari in \mathbb{R}^n si può prendere il valore di f nel centro geometrico della cella. La funzione semplice s così ottenuta è ancora un'approssimazione di f , e nel limite in cui si fa tendere a infinito il numero di celle e a zero il volume di ciascuna cella, l'integrale di s tende all'integrale di f . Questa è, in realtà, la definizione di integrale di f secondo Riemann. La differenza rispetto all'integrale di Lebesgue è che ora stiamo considerando partizioni del dominio della funzione, mentre nella definizione dell'integrale di Lebesgue consideriamo partizioni del codominio. Esistono esempi di funzioni integrabili secondo Lebesgue ma non secondo Riemann²¹, ma se una funzione è integrabile secondo Riemann lo è anche secondo Lebesgue, e i valori dei due integrali coincidono.

Quando sullo spazio S è definita una misura di probabilità, allora l'integrale di f su S è detto **valor medio** o **media** (in inglese **expectation value**) di f relativamente a tale misura, ed è denotato con $E(f)$ o $\langle f \rangle$. Più in generale, se $\mu(S) < \infty$ chiameremo **media** o **valor medio** di una funzione f l'integrale di f su S diviso per $\mu(S)$:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\mu(S)} \int_S f d\mu.$$

²¹ad esempio, la *funzione di Dirichlet*, ossia la funzione indicatrice dei numeri razionali su \mathbb{R} , è integrabile secondo Lebesgue ma non secondo Riemann.

Per la misura di Lebesgue μ in \mathbb{R}^n si ha

$$\mu(A) = \int_A dx^1 \dots dx^n = \int_{\mathbb{R}^n} I_A(\mathbf{x}) dx^1 \dots dx^n$$

Si noti che stiamo qui considerando \mathbb{R}^n in senso stretto, ossia come spazio delle n -ple (x^1, \dots, x^n) di numeri reali, e non come generico spazio lineare *isomorfo* a \mathbb{R}^n . Se su \mathbb{R}^n eseguiamo un cambio di coordinate, $y^i = y^i(x^j)$, allora avremo

$$\mu(A) = \int_A dx^1 \dots dx^n = \int_A J(y^i) dy^1 \dots dy^n$$

dove $J(y^i) = \left| \det \left(\frac{\partial y^j}{\partial x^k} \right) \right|$ è il valore assoluto del *determinante jacobiano* della trasformazione.

Per qualunque misura μ' che sia assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue si ha che

$$\mu'(A) = \int_A \rho(x^i) dx^1 \dots dx^n$$

per una qualche funzione $\rho(x^i)$ (teorema di Radon-Nikodym). Ogni misura di questo tipo, per la quale $\rho(x^i)$ sia inoltre una funzione differenziabile, corrisponde dunque all'integrazione di una **forma volume** $\rho(x^i) dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n$. In questa situazione, la misura $\mu(A)$ di un insieme è anche detta **volume** dell'insieme A e denotata con $\text{Vol}(A)$.

Inversamente, se M è una varietà differenziabile *orientabile*, una n -forma differenziale (con $n = \dim(M)$) che non si annulli in nessun punto definisce una misura di Lebesgue su M . Infatti, se la varietà è orientabile, per ogni forma volume esiste un atlante tale che in ogni carta essa ha la rappresentazione $\rho(x^i) dx^1 \wedge \dots \wedge dx^n$ con $\rho(x^i) > 0$.

Sotto un cambiamento di coordinate, il coefficiente ρ viene moltiplicata per il valore assoluto del determinante jacobiano della trasformazione di coordinate. Il coefficiente della forma volume, dunque, non si trasforma come una funzione scalare bensì come una *densità scalare*.

Quando μ è una misura di probabilità, la densità $\rho(\mathbf{x})$ è detta **densità di probabilità**.

Per la misura di Dirac relativa a un punto \mathbf{x}_0 si usa spesso la notazione

$$\mu(A) = \int_A \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) dx^1 \dots dx^n,$$

ma si deve notare che la misura di Dirac *non è* assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue, e il simbolo $\delta(\mathbf{x})$ non rappresenta una funzione. Per l'integrale di una funzione con la misura di Dirac vale l'identità

$$\int f(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) dx^1 \dots dx^n = f(\mathbf{x}_0).$$

4.8.3 Trasformazioni *measure-preserving*

Come discusso nella sezione 4.1, un'idea fondamentale alla base della meccanica statistica è che la nostra informazione sullo stato di un sistema sia rappresentata, in generale, da una misura di probabilità sullo spazio degli stati Γ . Supponiamo di aver assegnato una misura μ_0 che rappresenta la nostra informazione iniziale sul sistema: per ogni dominio misurabile A , $\mu_0(A)$ rappresenta, per noi, la probabilità che il sistema si trovi inizialmente in uno stato appartenente ad A .

Ad esempio, potremmo essere in gradi di misurare tutte le osservabili (microscopiche) di un sistema, ma con un certo errore: in questo caso, la nostra conoscenza del sistema sarebbe rappresentata da una distribuzione gaussiana intorno a un punto dello spazio delle fasi. Oppure, come avviene per un gas formato da N molecole, potremmo non essere in grado di distinguere sperimentalmente due stati del sistema in cui due molecole si sono scambiate fra loro posizione e impulso: in questo caso la misura di probabilità, in ogni istante, sarà invariante rispetto a tale scambio, e non sarà concentrata intorno a un singolo punto dello spazio delle fasi.

Se lo stato del sistema evolve in modo deterministico, in un istante t successivo lo stato del sistema sarà completamente determinato dallo stato iniziale attraverso una trasformazione $\mathcal{T} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ (se l'evoluzione è descritta da un flusso hamiltoniano φ , che è il caso a cui siamo interessati, avremo $\mathcal{T} = \varphi_t$). Se è così, all'istante t la probabilità che lo stato del sistema si trovi in un dominio A è esattamente uguale alla probabilità che inizialmente esso si trovasse in $\mathcal{T}^{-1}(A)$, la *controimmagine* di A rispetto alla trasformazione \mathcal{T} . Quindi, la nostra informazione sul sistema sarà rappresentata all'istante t da una nuova distribuzione di probabilità μ_t , definita da $\mu_t(A) = \mu(\mathcal{T}^{-1}(A))$.

La nostra informazione sul sistema, dunque, evolve deterministicamente nel tempo. Se supponiamo che questa evoluzione tenda a un limite, $\mu_t \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \mu_\infty$, allora la distribuzione limite deve necessariamente essere invariante sotto la trasformazione, ossia deve rientrare nella seguente definizione:

Una misura di probabilità si dice ***invariante*** sotto la trasformazione \mathcal{T} se $\mu(A) = \mu(\mathcal{T}^{-1}(A))$ per ogni insieme misurabile A .

Se per una trasformazione \mathcal{T} (misurabile) la misura μ è invariante, si dice che \mathcal{T} è una trasformazione che ***conserva la misura (measure-preserving)***.

Per ogni trasformazione $\mathcal{T} : \Gamma \rightarrow \Gamma$ continua su uno spazio topologico *compatto* Γ esiste sempre una misura boreliana invariante (*teorema di Krylov-Bogolubov*).

Si noti che se la trasformazione \mathcal{T} è invertibile, come avviene quando abbiamo a che fare con il flusso di un campo vettoriale, le proprietà $\mu(A) = \mu(\mathcal{T}^{-1}(A))$ e $\mu(A) = \mu(\mathcal{T}(A))$ sono equivalenti, ma se \mathcal{T} non è invertibile queste sono condizioni distinte²².

Un'importante proprietà dei sistemi *measure-preserving* è la seguente:

²²È facile produrre controesempi: si prenda la mappa $\mathcal{T} : [0, 1] \rightarrow [0, 1]$ data da $\mathcal{T}(x) = 1 - 2|x - \frac{1}{2}|$; l'ordinaria misura di Lebesgue su $[0, 1]$ è una misura invariante per \mathcal{T} , $\mu(\mathcal{T}^{-1}(A)) = \mu(A)$, ma $\mu(\mathcal{T}(A)) = 2\mu(A)$ per ogni intervallo A .

Teorema di ricorrenza (Poincaré):

Sia Γ uno spazio di misura, con $\mu(\Gamma) < \infty$, e sia $\varphi_t : \Gamma \rightarrow \Gamma$ un flusso di trasformazioni che conservano la misura μ . Per ogni insieme misurabile A tale che $\mu(A) > 0$ e per qualunque $T > 0$, l'insieme dei punti $x \in \Gamma$ tali che l'orbita di x non interseca mai A per $t > T$ ha misura nulla.

Corollario: dati due insiemi misurabili A e B , con $\mu(A) > 0$ e $\mu(B) > 0$, per ogni $T > 0$ esiste sempre un $t > T$ tale che $\varphi_t(A) \cap B \neq \emptyset$.

Questo vale anche per $A = B$: preso arbitrariamente un tempo T , ci sarà sempre un istante t successivo a T tale che un qualunque insieme (di misura non nulla) di stati iniziali sarà intersecato dalla sua immagine, $\varphi_t(A) \cap A \neq \emptyset$. Per questa ragione il teorema è noto come *teorema di ricorrenza (o del ritorno) di Poincaré*.

Questo teorema ha conseguenze apparentemente paradossali. Come si è visto, per il teorema di Liouville il flusso di un campo hamiltoniano conserva la misura di Lebesgue (in coordinate canoniche) nello spazio della fasi. Lo spazio delle fasi di un sistema meccanico olonomo, essendo un fibrato cotangente, non può avere misura finita (ogni coordinata naturale p_λ è sempre estesa da $-\infty$ a ∞), quindi apparentemente il teorema di ricorrenza non si applica. Tuttavia, se consideriamo il caso in cui tutti i punti materiali del sistema sono confinati in una regione finita dello spazio fisico (ad esempio, il modello di un gas contenuto in un recipiente), sappiamo che per la conservazione dell'energia totale anche nello spazio della fasi le orbite saranno contenute in un dominio limitato, dipendente dall'energia iniziale del sistema: infatti l'energia cinetica di un sistema meccanico olonomo è una forma quadratica definita positiva in ciascuno spazio cotangente, e in ogni istante l'energia cinetica non potrà superare il valore dell'energia totale iniziale. Quindi, una volta fissata l'energia iniziale E del sistema possiamo essere sicuri che la regione dello spazio delle fasi per cui $H(q^\lambda, p_\lambda) \leq E$ ha volume finito (attenzione: questo non sarebbe vero se lo spazio delle configurazioni fosse illimitato), e possiamo quindi applicare il teorema di Poincaré, *indipendentemente dalla forma dell'Hamiltoniana e quindi dalle eventuali interazioni fra i punti materiali del sistema*.

Una descrizione efficace delle conseguenze del teorema di Poincaré si trova, ad esempio, nel libro *“Metodi Matematici della Meccanica Classica”* di V.I. Arnol'd. Supponiamo di aprire una bottiglia contenente un gas in una stanza chiusa, e di aspettare che tutto il gas si sia diffuso nella stanza. Il teorema assicura che esisterà un istante successivo in cui, per effetto del moto delle molecole di gas, queste saranno ritornate tutte nella bottiglia (anche se non tutte esattamente nella posizione di partenza): e questo ricapiterà infinite volte. Questa conclusione è in apparente contrasto con l'evidenza sperimentale che la diffusione del gas nella stanza è un processo irreversibile. In realtà, il calcolo teorico mostra che il tempo che si dovrebbe aspettare per vedere tutte le molecole di nuovo nella bottiglia è maggiore dell'età attuale del sistema solare; ma resta il fatto che in quest'ottica non si può affermare che con la diffusione del gas il sistema passi da uno “stato di non-equilibrio” a uno “stato di equilibrio”, dato che il sistema dovrà ritornare arbitrariamente vicino allo stato iniziale, sia pure dopo un tempo enormemente lungo.

4.8.4 Sistemi ergodici

Un concetto molto importante per la formulazione della meccanica statistica classica è quello di *media temporale* di una funzione. Riportiamo qui di seguito la definizione e alcune proprietà fondamentali.

Sia φ_t una dinamica (flusso di trasformazioni) *measure-preserving* su uno spazio delle fasi Γ dotato della misura μ e sia $x(t; x_0)$ la curva integrale del flusso passante per lo stato iniziale x_0 (supporremo che il flusso sia completo, ossia $t \in [-\infty, \infty]$).

Per una qualsiasi funzione integrabile $f : \Gamma \rightarrow \mathbb{R}$ la **media temporale** di f lungo l'orbita dello stato iniziale x_0 è il valore

$$\bar{f}(x_0) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x(t; x_0)) dt$$

Teorema (Birkhoff):

- la media temporale $\bar{f}(x_0)$ esiste per *quasi tutti* i dati iniziali x_0 (ovvero: l'insieme dei dati iniziali per cui la media temporale non esiste ha misura nulla);
- l'integrale su Γ della funzione f e quello della sua media temporale \bar{f} (dove si integra su tutti i possibili stati iniziali x_0) coincidono: $\int_{\Gamma} f d\mu = \int_{\Gamma} \bar{f} d\mu$.

Definiamo ora una condizione particolare, che Boltzmann pose alla base della meccanica statistica classica. Premettiamo che un insieme misurabile A si dice **invariante** sotto il flusso di trasformazioni φ_t se $\varphi_t(A) \equiv A$ per ogni t . Nel seguito supporremo sempre che lo spazio delle fasi Γ abbia volume finito, $\mu(\Gamma) < \infty$.

Una misura invariante si dice **ergodica** per il flusso φ_t se valgono le seguenti proprietà, che sono equivalenti fra loro:

1. se un insieme misurabile A è invariante sotto il flusso, allora $\mu(A) = 0$ oppure $\mu(A) = \mu(\Gamma)$;
2. per qualunque funzione integrabile f , la media temporale \bar{f} è costante (ossia non dipende dallo stato iniziale) quasi ovunque su Γ ;
3. la media temporale \bar{f} è uguale (quasi ovunque) al valor medio di f su Γ :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x(t; x_0)) dt = \frac{1}{\mu(\Gamma)} \int_{\Gamma} f d\mu, \quad \text{ovvero} \quad \bar{f} = \langle f \rangle;$$

4. il **tempo di permanenza** in una qualsiasi regione misurabile A è uguale a $\frac{\mu(A)}{\mu(\Gamma)}$.

Le quattro proprietà enunciate sono equivalenti, ossia se vale una di esse valgono necessariamente le altre tre: per i nostri scopi sarà utile dimostrare almeno alcune delle implicazioni fra di esse.

Il tempo di permanenza è la frazione di tempo (nel limite $T \rightarrow \infty$) in cui lo stato del sistema si trova nella regione A , ossia il valore

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I_A(x(t; x_0)) dt,$$

dove I_A denota, come sopra, la funzione indicatrice della regione A . Il tempo di permanenza in A è quindi la media temporale di I_A , che per la proprietà (3) deve essere uguale al valor medio di I_A su Γ . Poiché $\int_{\Gamma} I_A d\mu \equiv \mu(A)$ si vede quindi che (3) implica (4); ma vale anche il viceversa, dato che qualunque funzione misurabile f può essere approssimata con funzioni semplici, ossia con combinazioni lineari di funzioni indicatrici, come abbiamo visto in precedenza.

Se supponiamo che esista un insieme invariante A , il sistema permarrà indefinitamente in A se lo stato iniziale appartiene ad A , mentre se lo stato iniziale non appartiene ad A l'orbita non potrà mai entrarvi, e quindi il tempo di permanenza sarà nullo. Quindi, se il sistema soddisfa la condizione (4), dovrà necessariamente valere $\mu(A) = \mu(\Gamma)$ oppure $\mu(A) = 0$, ossia la proprietà (1).

È altrettanto facile vedere che (2) implica (3): se \bar{f} è costante quasi ovunque allora $\bar{f} = \langle \bar{f} \rangle$, e poiché per il teorema di Birkhoff si deve avere $\langle \bar{f} \rangle = \langle f \rangle$, ne segue (3).

Una conseguenza è che per un sistema ergodico non possono esistere costanti del moto (diverse dalle funzioni identicamente costanti). Se infatti una funzione misurabile f fosse una costante del moto, allora ogni insieme di livello $f(x) = c$ separerebbe lo spazio delle fasi in due insiemi invarianti, $f(x) > c$ e $f(x) < c$, che genericamente avranno entrambi misura non nulla. Quindi se ci fosse una costante del moto sarebbe violata la proprietà (1).

4.9 Appendice B: funzioni generatrici di sottovarietà lagrangiane e potenziali termodinamici

La geometria symplettica, che abbiamo incontrato nello studio della meccanica hamiltoniana, fornisce un'elegante interpretazione geometrica del rapporto fra primo principio della termodinamica ed esistenza dei potenziali termodinamici. La medesima struttura geometrica è anche il fondamento della teoria delle funzioni generatrici di trasformazioni canoniche, e perfino delle formulazioni lagrangiana e hamiltoniana della dinamica di un sistema olonomo. Ma andiamo con ordine. Nel seguito, per ovvi motivi di brevità, riporteremo solo le principali proposizioni senza la relativa dimostrazione²³.

Una **varietà symplettica** è una varietà differenziabile di dimensione pari $2n$, dotata di una 2-forma differenziale ω non degenera e chiusa (**forma symplettica**).

Teorema di Darboux: ogni varietà symplettica ammette un atlante in cui la matrice delle componenti di ω ha in ciascuna carta la forma a blocchi

$$\begin{pmatrix} 0 & -I \\ I & 0 \end{pmatrix}$$

dove I è la matrice identità $n \times n$ e 0 è la matrice nulla. Le coordinate di tale atlante sono dette **canoniche**. In ogni sistema di coordinate canoniche, le coordinate sono suddivise in due gruppi, e ogni coordinata del primo gruppo ha una coordinata coniugata nel secondo gruppo.

Siano (M, ω_1) e (N, ω_2) due varietà symplettiche di uguale dimensione. Un diffeomorfismo $\phi : M \rightarrow N$ tale che

$$\phi^* \omega_2 = \omega_1$$

è detto **symplettomorfismo**.

Esempi di varietà symplettiche sono tutti i fibrati cotangenti, dove ω è definita dal differenziale della 1-forma di Liouville; ma come si vedrà più oltre ce ne sono molte altre di interesse fisico.

Ciascun sistema di coordinate canoniche individua un symplettomorfismo fra il dominio (aperto) della carta e un aperto del fibrato cotangente $T^*\mathbb{R}^n$. Quest'ultimo è dotato di una 1-forma di Liouville $p_\mu dq^\mu$. Il pullback su M di tale forma di Liouville è una 1-forma il cui differenziale coincide con la forma symplettica ω . Coordinate canoniche diverse individuano 1-forme diverse su M , le quali hanno tutte lo stesso differenziale (quindi differiscono per una forma chiusa). Per due diversi sistemi di coordinate canoniche (q^λ, p_λ) e (Q^μ, P_μ) avremo in generale $p_\lambda dq^\lambda \neq P_\mu dQ^\mu$, ma $d(p_\lambda dq^\lambda) = d(P_\mu dQ^\mu) = \omega$. Se la varietà M non è un fibrato cotangente, *nessuna* di queste 1-forme ha un significato intrinseco: ognuna di esse è associata a una specifica scelta di coordinate canoniche.

Per fare un esempio (banale ma illustrativo), consideriamo la mappa $(q, p) \mapsto (p, -q)$: questa è

²³Maggiori dettagli si possono trovare in Kijowski J., Tulczyjew W. M. *A symplectic framework for field theories*, Springer Lecture Notes in Physics 107 (1979) e in Guillemin V., Sternberg S., *Symplectic Techniques in Physics*, Cambridge University Press (1990).

manifestamente un simplettomorfismo per $\omega = dp \wedge dq$. Tuttavia, se q era originariamente una coordinata sulla base del fibrato cotangente $T^*\mathbb{R}$, e p era la coordinata naturale sulla fibra, ora i ruoli si sono scambiati. Nelle nuove coordinate, la varietà è ancora simplettomorfa a $T^*\mathbb{R}$, ma ora la forma ω è vista come il differenziale della 1-forma $-q dp$. La differenza fra questa e la 1-forma di Liouville è $p dq + q dp = d(qp)$.

Introduciamo ora una particolare classe di sottovarietà di una varietà simplettica:

Una sottovarietà Γ di una varietà simplettica tale che per ogni coppia (X, Y) di vettori tangenti a Γ si ha $\omega(X, Y) = 0$ è detta **sottovarietà isotropa**. Per ogni sottovarietà isotropa Γ , $\dim(\Gamma) \leq n$.

Le sottovarietà isotrope di dimensione massima, $\dim(\Gamma) = n$, sono dette **sottovarietà lagrangiane**.

In particolare, se consideriamo un fibrato cotangente T^*Q , qualunque *sezione* di esso, ossia ogni 1-forma su Q , definisce una sottovarietà di dimensione n . In componenti (rispetto a un sistema di coordinate naturali), una 1-forma α è rappresentata da $\alpha = p_\mu(q^\nu) dq^\mu$. La sottovarietà identificata da α è l'insieme delle coppie $(q^\mu, p_\mu(q^\nu))$, ed è pertanto parametrizzata dalle coordinate q^μ . Mostriamo ora che **se α è una 1-forma chiusa, allora definisce una sottovarietà lagrangiana di T^*Q** . Infatti ogni vettore tangente alla sottovarietà individuata da α avrà l'espressione

$$X = u^\mu \frac{\partial}{\partial q^\mu} + \frac{\partial p_\mu}{\partial q^\nu} u^\nu \frac{\partial}{\partial p_\mu}$$

se ora applichiamo la forma simplettica $\omega = dp_\mu \wedge dq^\mu$ a due vettori di questa forma, otteniamo

$$\omega(X, Y) = \frac{\partial p_\mu}{\partial q^\nu} (u^\nu v^\mu - u^\mu v^\nu)$$

Ma se la forma α è chiusa, allora $\frac{\partial p_\mu}{\partial q^\nu} - \frac{\partial p_\nu}{\partial q^\mu} = 0$ (e localmente esiste una funzione f tale che $\alpha = df$, ossia $p_\mu = \frac{\partial f}{\partial q^\mu}$), dunque in tal caso $\omega(X, Y) = 0$. Una proprietà che risulterà fondamentale nel seguito è la seguente:

Teorema delle sottovarietà lagrangiane regolari: ogni sezione di un fibrato cotangente che sia una sottovarietà lagrangiana coincide (localmente) con una forma esatta.

In altri termini, se una *sottovarietà lagrangiana* $\Gamma \subset T^*Q$ si proietta suriettivamente e iniettivamente sulla base Q (questa è la condizione per essere una sezione del fibrato), cioè si può descrivere in ciascuna carta con un'equazione $p_\mu = p_\mu(q^\lambda)$, allora esiste localmente una funzione $S(q^\lambda)$ tale che la 1-forma di Liouville $\theta = p_\mu dq^\mu$ ristretta alla sottovarietà lagrangiana Γ (su cui θ è chiusa, dato che $d\theta = \omega$ e $\omega = 0$ su Γ) coincide col differenziale di S : $p_\mu dq^\mu = dS$, ovvero

$$p_\mu = \frac{\partial S}{\partial q^\mu}. \quad (4.43)$$

La funzione S è allora detta **funzione generatrice** della sottovarietà lagrangiana Γ .

Che cosa succede se la varietà simplettica che consideriamo non è un fibrato cotangente? Per prima cosa vediamo alcuni esempi di varietà simplettiche diverse.

Prodotto di varietà simplettiche: siano (M, ω_1) e (N, ω_2) due varietà simplettiche.

Il loro prodotto cartesiano è dotato di una struttura simplettica, denotata simbolicamente con $\omega = \omega_2 - \omega_1$. Un vettore tangente a $M \times N$ è una coppia di vettori (X_1, X_2) , con $X_1 \in TM$ e $X_2 \in TN$; allora per definizione $\omega(X, Y) = \omega_1(X_1, Y_1) - \omega_2(X_2, Y_2)$

Fibrato tangente di una varietà simplettica: se (M, ω) è una varietà simplettica, il suo fibrato tangente è a sua volta una varietà simplettica $(TM, \dot{\omega})$. Data una carta naturale (su un sistema di coordinate canoniche su M), che denotiamo con $(q^\mu, p_\mu, \dot{q}^\mu, \dot{p}_\mu)$, si ha

$$\dot{\omega} = dp_\mu \wedge d\dot{q}^\mu + d\dot{p}_\mu \wedge dq^\mu.$$

(NB la struttura $\dot{\omega}$ su TM ha una definizione intrinseca, che qui non riportiamo).

Possiamo ora caratterizzare geometricamente le mappe fra varietà simplettiche che conservano la forma simplettica:

Per qualunque diffeomorfismo $\varphi : M \rightarrow N$, il **grafico** $\text{graph}(\varphi)$ è una sottovarietà di $M \times N$, formata dalle coppie $(x, \varphi(x))$ per ogni $x \in M$ (quindi si proietta suriettivamente su M); $\text{graph}(\varphi)$ è una sottovarietà lagrangiana di $(M \times N, \omega_2 - \omega_1)$ se e solo se φ è un simplettomorfismo.

La dimostrazione di quest'ultima proprietà è lasciata come esercizio al lettore.

Consideriamo ora il caso di una mappa di un fibrato cotangente in sé stesso, $\varphi : T^*Q \rightarrow T^*Q$. Il prodotto cartesiano $T^*Q \times T^*Q$ è canonicamente diffeomorfo al fibrato cotangente a $Q \times Q$, quindi il grafico di φ si può vedere come sottovarietà di un fibrato cotangente. Tuttavia, rispetto alla struttura canonica di $T^*(Q \times Q)$ il grafico di un simplettomorfismo non ha nessuna proprietà particolare. Quella che dobbiamo considerare, invece, è la struttura simplettica prodotto: dette (Q^μ, P_μ) le coordinate nel dominio di φ e (q^μ, p_μ) le coordinate di arrivo, il grafico di un simplettomorfismo è una sottovarietà lagrangiana per la forma

$$dp_\mu \wedge dq^\mu - dP_\mu \wedge dQ^\mu.$$

Questa, per l'appunto, non è la forma simplettica canonica del fibrato cotangente $T^*(Q \times Q)$. Possiamo invece identificarla con il differenziale della 1-forma $p_\mu dq^\mu - P_\mu dQ^\mu$. Questa, a sua volta, è il pullback della 1-forma di Liouville su $T^*\mathbb{R}^{2m}$ (con $m = \dim(Q)$ se consideriamo le coordinate (q^μ, Q^ν) come coordinate sulla base del fibrato (*variabili di controllo*), e $(p_\mu, -P_\nu)$ come coordinate in fibra (*variabili di risposta*). Dobbiamo ora sapere se

l'immagine in $T^*\mathbb{R}^{2m}$ del grafico di φ , che non è altro che la sua rappresentazione in coordinate $(Q^\mu, P_\mu, q^\mu(Q^\lambda, P_\lambda), p_\mu(Q^\lambda, P_\lambda))$, si proietta suriettivamente sulla base, ossia può essere descritta in funzione delle variabili di controllo (q^μ, Q^ν) . La condizione è che sul grafico i differenziali (dq^μ, dQ^ν) siano linearmente indipendenti. Se questo si verifica, allora sussistono le ipotesi del teorema delle sottovarietà lagrangiane regolari e il grafico del simplettomorfismo φ si può identificare localmente con l'immagine di una forma esatta:

$$\begin{cases} p_\mu = \frac{\partial S}{\partial q^\mu} \\ P_\mu = -\frac{\partial S}{\partial Q^\mu} \end{cases}$$

Ecco che abbiamo ritrovato le funzioni generatrici di prima specie.

Se invece $\text{graph}(\varphi)$ non risulta una sezione della fibrazione $(Q^\mu, P_\mu, q^\mu, p_\mu) \mapsto (Q^\mu, q^\mu)$, si può considerare una diversa fibrazione, ovvero una diversa scelta delle variabili di controllo. Il grafico potrebbe ad esempio essere una sezione della fibrazione $(Q^\mu, P_\mu, q^\mu, p_\mu) \mapsto (P^\mu, q^\mu)$; la 1-forma di Liouville associata sarebbe allora $p_\mu dq^\mu + Q^\mu dP_\mu$, e in questo caso avremmo

$$\begin{cases} p_\mu = \frac{\partial F}{\partial q^\mu} \\ Q^\mu = \frac{\partial F}{\partial P_\mu} \end{cases}$$

dove, poiché $p_\mu dq^\mu - P_\mu dQ^\mu = dS$ e $p_\mu dq^\mu + Q^\mu dP_\mu = dF$, si trova $dF = dS + d(P_\mu Q^\mu)$, e quindi $F = S + P_\mu Q^\mu$ (a meno di una costante additiva).

Analogamente, se scegliessimo come variabili di controllo (p_μ, Q^ν) oppure (p_μ, P_ν) avremmo altre due funzioni generatrici, legate alle precedenti da relazioni analoghe a quella che abbiamo individuato fra S e F , che lasciamo al lettore verificare come esercizio: *quando si sostituisce un gruppo di variabili di controllo con le corrispondenti variabili coniugate, la differenza fra le funzioni generatrici è la somma dei prodotti fra le variabili coniugate di cui si è scambiato il ruolo (da controllo a risposta e viceversa)*. L'esistenza di ciascuna funzione generatrice dipende dal fatto che il grafico di φ sia o meno una sezione della corrispondente fibrazione.

Per contro, da quanto detto risulta evidente che non possiamo scegliere come variabili di controllo né (q^μ, p_ν) né (Q^μ, P_ν) : dobbiamo sempre scegliere metà delle vecchie variabili e metà della nuove. Infatti, benché il grafico di $\varphi : (Q^\mu, P_\mu) \mapsto (q^\nu, p_\nu)$ sia *sempre* una sezione della fibrazione su (Q^μ, P_ν) , tuttavia esso *non* è una sottovarietà lagrangiana per la struttura simplettica (diversa da quella considerata finora) definita dal differenziale della 1-forma $p_\mu dQ^\mu + q^\mu dP_\mu$ oppure da quello della 1-forma $p_\mu dQ^\mu - q^\mu dP_\mu$. Lo stesso vale per la fibrazione su (q^μ, p_ν) .

Quanto ora descritto corrisponde alle funzioni generatrici di simplettomorfismi *attivi* di un fibrato cotangente in sé, ad esempio quelli dati dal flusso di un qualunque campo vettoriale hamiltoniano. Se consideriamo invece le trasformazioni canoniche propriamente dette, cioè cambiamenti di coordinate che sono simplettomorfismi *passivi*, vale lo stesso discorso per la *funzione di transizione* (il cambiamento di coordinate, appunto) che è un simplettomorfismo attivo fra le immagini delle carte, contenute in $T^*\mathbb{R}^n$.

Consideriamo ora il caso di un sistema olonomo, il cui stato fisico è rappresentato da un punto nello spazio delle fasi T^*Q . L'evoluzione dello stato è rappresentato da un campo vettoriale, che abbiamo supposto essere un campo hamiltoniano X , generato dalla funzione di Hamilton H . Qual è la connessione con la teoria delle funzioni generatrici? Il campo X è una sezione del fibrato

$T(T^*Q)$. Possiamo allora chiederci se la sezione di $T(T^*Q)$ individuata dal campo X è una sottovarietà lagrangiana per la forma symplettica ω che abbiamo introdotto più sopra: si può vedere con il calcolo esplicito che tale condizione è proprio equivalente a chiedere che X sia hamiltoniano. Per trovare delle funzioni generatrici, però, dobbiamo stabilire un symplettomorfismo fra $T(T^*Q)$ e un fibrato *cotangente*. Esistono due distinte mappe che raggiungono questo scopo.

La prima è un diffeomorfismo da $T(T^*Q)$ in $T^*(TQ)$, corrispondente alla scelta di (q^μ, \dot{q}^μ) come variabili di controllo e (\dot{p}_μ, p_μ) come variabili di risposta. Questo corrisponde a vedere ω come il differenziale della 1-forma $\theta_1 = p_\mu d\dot{q}^\mu + \dot{p}_\mu dq^\mu$. Dato che la sezione X è una sottovarietà lagrangiana, su di essa esiste una funzione delle variabili di controllo, $L(q_\mu, \dot{q}^\mu)$, tale che $\theta_1 = dL$. La sezione X risulta dunque descritta dalle equazioni

$$\begin{cases} p_\mu = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}^\mu} \\ \dot{p}_\mu = \frac{\partial L}{\partial q^\mu} \end{cases}$$

È facile vedere che questo sistema è equivalente alle equazioni di Lagrange.

L'altra mappa che si può usare è il diffeomorfismo da $T(T^*Q)$ in $T^*(T^*Q)$ corrispondente alla scelta di (q^μ, p_μ) come variabili di controllo e $(\dot{p}_\mu, \dot{q}^\mu)$ come variabili di risposta. In questo caso ω risulta il differenziale della 1-forma $\theta_2 = \dot{p}_\mu dq^\mu - \dot{q}^\mu dp_\mu$. La funzione generatrice, in questo caso, è l'hamiltoniana H (cambiata di segno), e le equazioni risultanti sono proprio le equazioni di Hamilton

$$\begin{cases} \dot{q}^\mu = \frac{\partial H}{\partial p_\mu} \\ \dot{p}_\mu = -\frac{\partial H}{\partial q^\mu} \end{cases}$$

Poiché $dL + dH = \theta_1 - \theta_2 = d(p_\mu \dot{q}^\mu)$, ne segue che (a meno di una costante additiva) la relazione fra le due funzioni generatrici è

$$H = p_\mu \dot{q}^\mu - L.$$

Abbiamo così ricostruito completamente la trasformazione di Legendre, usando la teoria delle funzioni generatrici di sottovarietà lagrangiane.

Esistono altre rilevanti applicazioni fisiche di questo metodo, ad esempio nel caso dell'ottica geometrica: un sistema ottico fra due piani paralleli determina una relazione fra il raggio entrante nel primo piano (descritto da una posizione nel piano e da una direzione trasversale al piano) e il raggio uscente dal secondo piano. Si può dimostrare che la trasformazione che lega le quattro coordinate del raggio entrante con quelle del raggio uscente è un symplettomorfismo, per qualunque sistema di lenti. Esso può quindi essere descritto da una funzione generatrice.

L'applicazione a cui siamo interessati nel contesto della termodinamica è questa: come si è detto nella sezione 4.2, l'**insieme degli stati di equilibrio** di un sistema termodinamico descritto da volume, pressione, temperatura ed entropia è una sottovarietà bidimensionale di \mathbb{R}^4 . Su tale sottovarietà deve valere il primo principio della termodinamica (4.13): ne consegue che essa è una varietà lagrangiana rispetto alla forma symplettica

$$\omega = dT \wedge dS - dp \wedge dV.$$

Possiamo ora scegliere le variabili di controllo in quattro modi: (S, V) , (T, V) , (S, p) e (T, p) .²⁴ Come abbiamo già visto nella sezione 4.2, le corrispondenti quattro funzioni generatrici sono,

²⁴Abbiamo già osservato (nell'esempio delle funzioni genetrici di symplettomorfismi) la ragione per cui *non* si

rispettivamente, l'energia interna $U(S, V)$, l'energia libera di Helmholtz $A(T, V)$, l'energia libera di Gibbs $G(T, p)$ e l'entalpia $F(S, p)$. Le relazioni fra i quattro potenziali termodinamici, dette **relazioni di Maxwell** e già descritte nella sezione 4.2, derivano immediatamente dalle differenze fra le 1-forme associate, che hanno tutte come differenziale la forma simplettica ω : anche in questo caso, la differenza fra due funzioni generatrici è sempre data dal prodotto fra le variabili coniugate di cui si è scambiato il ruolo (da controllo a risposta e viceversa).

possono scegliere come variabili di controllo due variabili coniugate fra loro. Qui le coppie di variabili coniugate, come risulta dalla forma di ω , sono (S, T) e (p, V) : quindi dobbiamo sempre scegliere una variabile della prima coppia e una della seconda coppia.