

# MECCANICA STATISTICA CLASSICA

(Schema del contenuto delle lezioni e riferimenti bibliografici)

## REFERENZE

- [A] V.I.Arnold “Metodi matematici della meccanica classica” Ed. Riuniti (1979)
- [G] G.Gallavotti “Meccanica statistica” Quaderni CNR n.50 (1995)
- [O] E.Olivieri “Elementi di meccanica statistica classica” Quaderni CNR (1993)
- [H] R.Huang “Statistical Mechanics” Ed. Wiley (1963)
- [F] E.Fermi “Termodinamica” Ed. Boringhieri

## 1. INTRODUZIONE

**Problema** della meccanica statistica: dedurre le proprietà macroscopiche della materia dall'ipotesi atomica.

**Esempio:** gas in una scatola  $\Lambda$  di volume  $|\Lambda| = V$ :

Il sistema è composto da  $N \sim 10^{23}$  particelle identiche che si muovono secondo le equazioni di Hamilton:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{q}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i}\end{aligned}\tag{1.1}$$

con  $i = 1, \dots, N$  e

$$H(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N, \mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \sum_{1 \leq i < j \leq N} \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$$

Supponiamo che sul bordo della scatola le particelle abbiano urti elastici.

Lo spazio delle fasi del sistema è  $\Gamma = \mathbf{R}^{3N} \times \Lambda^N$ .

La descrizione microscopica, cioè lo studio di queste equazioni di Hamilton è non fattibile poiché lo spazio delle fasi  $\Gamma$  è troppo grande. Non sarebbe pensabile nemmeno assegnare i dati iniziali alle equazioni del moto.

Oltre che non fattibile lo studio microscopico e' anche poco interessante, siamo interessati infatti alle proprietà medie del gas, cioè a grandezze macroscopiche come la sua pressione e la sua temperatura, e poco importa di sapere dove e' la particella  $i$ -esima del gas al tempo  $t$ .

**L' idea base della meccanica statistica dell'equilibrio é di descrivere lo stato del sistema mediante una misura di probabilità invariante sullo spazio delle fasi  $\Gamma$ .**

In questa sezione introduttiva spiegheremo che cosa significa questa frase (sezione 1.1) e discuteremo la sua ragionevolezza (sezione 1.2).

**Notazione:** nel seguito adotteremo la seguente notazione:

$N$ : numero di particelle

$i = 1, \dots, N$ : indice di particella

$k = 1, 2, 3$ : indice per le tre componenti di  $\mathbf{R}^3$

$\mathbf{q}_i$ : vettore in  $\mathbf{R}^3$  di posizione della particella  $i$ -esima (analogo per l'impulso)

$\Lambda$ : sottoinsieme di  $\mathbf{R}^3$  contenente il gas

$V = |\Lambda|$ : volume di  $\Lambda$

$\mathbf{q}^N$ : vettore in  $\mathbf{R}^{3N}$  di posizione del sistema (analogo per l'impulso)

## 1.1 Elementi di teoria della probabilità

Richiamiamo in questa sezione alcune definizioni, alla base della teoria della probabilità, che verranno utilizzate nel seguito.

### 1.1.1 Spazi e distribuzioni di probabilità

#### Definizioni

Uno **spazio misurabile**  $(M, \mathcal{A}(M))$  e' uno spazio  $M$  munito di una algebra  $\mathcal{A}(M)$  di sottoinsiemi di  $M$ , cioè

i)  $M \in \mathcal{A}(M)$

ii) se  $A \in \mathcal{A}(M)$  allora  $M \setminus A \in \mathcal{A}(M)$

iii) se  $A_1, \dots, A_k \in \mathcal{A}(M)$  allora  $\cup_{j=1}^k A_j \in \mathcal{A}(M)$

Se la proprietà iii) resta vera per  $k = \infty$  allora  $\mathcal{A}(M)$  e' una  $\sigma$ -algebra.

Una **misura**  $\mu$  su uno spazio misurabile  $(M, \mathcal{A}(M))$  e' una funzione

$$\mu : \mathcal{A}(M) \rightarrow \mathbf{R}_+ \cup \{0\}$$

contabilmente additiva cioè se  $A_1, \dots, A_k, \dots \in \mathcal{A}(M)$  e  $A_i \cap A_j = \emptyset \forall i \neq j$  allora  $\mu(\cup_{j=1}^{\infty} A_j) = \sum_{j=1}^{\infty} \mu(A_j)$ .

$\mu$  e' una **misura di probabilità** se  $\mu(M) = 1$ .

Se lo spazio  $M$  é finito,  $M = \{1, \dots, m\}$ , possiamo considerare l'algebra finita dei sottoinsiemi di  $M$  e definire una misura assegnando un "peso" ad ogni elemento di  $M$ , cioè definendo  $\mu(i) \geq 0 \forall i = 1, \dots, m$ . Se questa é una misura di probabilità, cioè se  $\sum_{i=1}^m \mu(i) = 1$ , la funzione  $\mu(i) \equiv P(i)$  é la probabilità dell'elemento  $i$  e viene anche chiamata **distribuzione di probabilità**.

Analogamente si procede se lo spazio  $M$  é numerabile:  $M = \{1, 2, \dots, i, \dots\}$ , avremo in questo caso  $\sum_{i=1}^{\infty} \mu(i) = 1$ .

Se lo spazio  $M$  é continuo, per esempio  $M = \mathbf{R}$ , l'algebra degli insiemi misurabili é chiamata l'algebra dei boreliani sulla retta, ottenuta facendo unioni e intersezioni di intervalli.

Data una misura di probabilità  $\mu$  su  $\mathbf{R}$ , la sua **funzione di distribuzione** e' la funzione definita dalla relazione:  $F(x) = \mu((-\infty, x])$ . Si puo' dimostrare che la funzione di distribuzione e' non decrescente, e vale  $F(-\infty) = 0$ ,  $F(+\infty) = 1$ . Se la funzione di distribuzione della misura  $\mu$  si puo' scrivere come  $F(x) = \int_{-\infty}^x p(x') dx'$ , la misura si dice **assolutamente continua** rispetto alla misura di Lebesgue, la funzione  $p(x)$  e' la sua densità ed essa e' una funzione non negativa con  $\int_{-\infty}^{+\infty} p(x) dx = 1$ . Nel caso di misure di probabilità assolutamente continue rispetto alla misura di Lebesgue, la densità viene chiamata **densità della distribuzione di probabilità**.

Nel caso  $M = \mathbf{R}^n$  gli insiemi misurabili sono i boreliani di  $\mathbf{R}^n$ , rettangoli con lati che sono insiemi boreliani sulla retta. In questo caso la funzione di distribuzione si scrive  $F(x_1, \dots, x_n) = \mu((-\infty, x_1], \dots, (-\infty, x_n])$ , o in forma compatta  $F(\mathbf{x}) = \mu((-\infty, \mathbf{x}])$ . Anche in questo caso una misura di probabilità é assolutamente continua rispetto alla misura di Lebesgue se  $F(x_1, \dots, x_n) = \int_{-\infty}^{x_1} \dots \int_{-\infty}^{x_n} p(x'_1, \dots, x'_n) dx'_1 \dots dx'_n$ . Scriveremo in forma compatta in questo caso  $d\mu(\mathbf{x}) = p(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$ .

I casi di misure su spazi continui che considereremo saranno misure di probabilità assolutamente continue e dunque d'ora in poi ci metteremo in questo caso.

### Definizioni

Dato un flusso  $\Phi_t$  sullo spazio  $M$ , cioè un gruppo ad un parametro di diffeomorfismi, definiamo  $\mu_t(A) := \mu(\Phi_{-t}A)$ , diciamo che la misura  $\mu$  é **invariante o stazionaria** se per ogni  $t$  e ogni  $A$ :

$$\mu_t(A) = \mu(A)$$

Uno spazio misurabile  $M$  su cui é definito un flusso  $\Phi_t$  ed una misura di probabilitá invariante  $\mu$  é detto un **sistema dinamico astratto**  $(M, \mu, \Phi_t)$

Analogamente si possono definire sistemi dinamici con flussi discreti: data una trasformazione  $g : M \rightarrow M$ , continua e biunivoca si considera il flusso dato da  $g^n$  con  $n \in \mathbf{Z}$ .

### 1.1.2 Esempi

**Esempio 1** Consideriamo il lancio di un dado. Sia  $M = \{1, 2, \dots, 6\}$  lo spazio degli eventi elementari. Ad ogni  $i \in M$  associamo  $P(i) = \frac{1}{6}$ . Un esempio di insieme misurabile é: “il risultato del lancio é pari” cioé  $\{2, 4, 6\} \in M$  a cui é associata la probabilitá  $P(\{2, 4, 6\}) = P(2) + P(4) + P(6) = \frac{1}{2}$

**Esempio 2** Consideriamo lo spazio discreto ottenuto considerando tutte le possibili disposizioni di tre palline,  $a, b, c$  in tre celle, 1, 2, 3. Una disposizione potrebbe essere, ad esempio 1 :  $\{a, b, c\}$ , 2 :  $\emptyset$ , 3 :  $\emptyset$  o un'altra 1 :  $\{a, c\}$ , 2 :  $\{b\}$ , 3 :  $\emptyset$ . Tutte le possibili disposizioni sono  $3^3 = 27 = |M|$  ( in generale per  $n$  palline in  $N$  celle abbiamo  $|M| = N^n$ ). Assumendo che tutte le disposizioni sono equiprobabili abbiamo  $P(i) = \frac{1}{27}$  per ogni  $i \in M$ . Un esempio di insieme misurabile é: “una cella é multioccupata” a cui si associa una probabilitá  $\frac{21}{27}$  infatti ci sono solo 6 disposizioni in cui ogni cella contiene un'unica pallina.

**Esempio 3** Sia  $M = \mathbf{R}$  e si consideri la distribuzione di probabilitá con densitá  $p(x) = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-ax^2}$ . Questa é chiamata distribuzione gaussiana.

### 1.1.3 Variabili casuali

#### Definizione

Sia  $(M, \mathcal{A}(M), \mu)$  uno spazio di probabilitá. Una funzione misurabile  $f : M \rightarrow \mathbf{R}$ , cioé tale che  $\{x \in M : f(x) \in B\} \in \mathcal{A}(M)$ , per ogni boreliano  $B$  di  $\mathbf{R}$ , é detta **variabile casuale** (o **osservabile**, nel linguaggio della meccanica statistica).

Definiamo **aspettazione** della variabile casuale  $f$  la quantitá:

$$E_\mu(f) := \int_M f(x) d\mu(x) \equiv \int_M f(x) p(x) dx$$

Talvolta useremo la notazione equivalente  $E_\mu(f) \equiv \mu(f)$ .

Nel caso di distribuzione discreta abbiamo:

$$E_\mu(f) := \sum_{i \in M} f(i)P(i)$$

Ogni variabile casuale  $f$  induce una distribuzione di probabilità,  $P_f$ , su  $\mathbf{R}$ , infatti per ogni  $y \in \mathbf{R}$  possiamo definire

$$P_f((-\infty, y]) := \mu(\{x \in M : f(x) \leq y\})$$

e dunque per ogni boreliano  $B \in \mathbf{R}$ :

$$P_f(B) := \mu(\{x \in M : f(x) \in B\})$$

L'aspettazione  $E_\mu(f)$  può essere espressa in termini della distribuzione  $P_f$ :

$$E_\mu(f) = \int_{-\infty}^{+\infty} y dP_f(y)$$

Analogamente nel caso discreto.

Definiamo **varianza** di  $f$  la quantità:

$$Var(f) := E_\mu(f - E_\mu(f))^2$$

Date due variabili casuali  $f_1, f_2$  definite sullo stesso spazio di probabilità, diciamo che esse sono **indipendenti** se

$$P_{f_1, f_2}(B_1, B_2) := \mu(\{x \in M : f_1(x) \in B_1, f_2(x) \in B_2\}) = P_{f_1}(B_1)P_{f_2}(B_2)$$

Alcune proprietà dell'aspettazione possono essere riassunte dalla seguente:

### **Proposizione**

i) Siano  $f_1$  ed  $f_2$  variabili casuali e  $a, b \in \mathbf{R}$ , si ha

$$E_\mu(af_1 + bf_2) = aE_\mu(f_1) + bE_\mu(f_2)$$

ii) Se la variabile casuale  $f$  assume valori non negativi,  $f \geq 0$ , allora  $E_\mu(f) \geq 0$ .

iii) Se  $f = \chi_A$  allora  $E_\mu(f) = \mu(A)$

iv) Se  $f \geq 0$  vale la disuguaglianza di Chebyshev:

$$\mu(x : f(x) \geq t) \leq \frac{E_\mu(f)}{t}$$

v) Se  $f_1$  e  $f_2$  sono variabili casuali indipendenti allora

$$E_\mu(f_1 f_2) = E_\mu(f_1) E_\mu(f_2)$$

$$Var(f_1 + f_2) = Var(f_1) + Var(f_2)$$

L'unico punto non banale e' il iv), abbiamo:

$$\mu(x : f(x) \geq t) = \int_{\{x: f(x) \geq t\}} d\mu(x) \leq \int_{\{x: f(x) \geq t\}} \frac{f(x)}{t} d\mu(x) \leq \int_M \frac{f(x)}{t} d\mu(x) = \frac{E_\mu(f)}{t}$$

#### 1.1.4 Entropia di una distribuzione di probabilità e suo significato fisico

Sia  $M$  uno spazio su cui é definita una misura di probabilità  $\mu$ .

Se  $M$  é discreto, sia  $P(i)$  la sua distribuzione di probabilità; definiamo **entropia della distribuzione  $P$**  la quantità:

$$S(P) = - \sum_{i \in M} P(i) \log P(i) = -E_P(\log P)$$

Se  $M$  é continuo, sia  $\mu$  una misura di probabilità assolutamente continua con densità di distribuzione  $p$ . Anche in questo caso definiamo l'entropia della distribuzione di probabilità:

$$S(p) = - \int_M p(x) \log p(x) dx = -E_\mu(\log p)$$

Cominciamo a considerare in maggiore dettaglio il caso discreto.

Dalla ovvia condizione  $P(i) \in [0, 1]$  otteniamo immediatamente che  $S(P) \geq 0$ .

Nel caso in cui la nostra distribuzione  $P(i)$  sia uniforme,  $P(i) = \frac{1}{|M|}$  per ogni  $i \in M$ , abbiamo immediatamente  $S(P) = \log |M|$ . Questo e' in realtà il massimo valore che puo' assumere l'entropia su tutte le distribuzioni di probabilità su  $X$ :

## Proposizione

Per ogni distribuzione di probabilità sullo spazio discreto  $M$  abbiamo:

$$S(P) \leq \log |M|$$

## Dimostrazione

Indichiamo per comodità  $|M| \equiv m$ .

Se  $\phi(x)$  é una funzione convessa allora abbiamo, per definizione di convessità:

$$\phi\left(\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m a_k\right) \leq \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \phi(a_k)$$

Applichiamo questa relazione alla funzione convessa  $\phi(x) = x \log x$ :

$$\begin{aligned} \phi\left(\frac{1}{m} \sum_{k=1}^m P(k)\right) &= \phi\left(\frac{1}{m}\right) = \frac{1}{m} \log \frac{1}{m} \leq \\ &\leq \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \phi(P(k)) = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m P_k \log P(k) = -\frac{1}{m} S(P) \end{aligned}$$

da cui otteniamo  $S(P) \leq \log m$ . QED.

Se consideriamo ora la distribuzione che concentra tutta la probabilità su un unico stato:  $P(i) = \delta_{i,i_0}$  otteniamo immediatamente  $S(P) = 0$ .

Da questi esempi possiamo dedurre che la quantità  $e^{S(P)}$  fornisce il numero di stati su cui “e’ concentrata” la distribuzione di probabilità. ( vd argomento facoltativo, elencato alla fine del programma del corso, per la precisazione di questa affermazione e l’applicazione del concetto di entropia alla teoria dell’informazione).

Data una distribuzione continua possiamo costruirne una discreta dividendo lo spazio  $M$  in cellette e definendo per ogni celletta  $C_i$ :  $P(i) := \mu(C_i)$ . Calcoliamo la relazione tra l’entropia della distribuzione continua e quella della distribuzione discreta così ottenuta.

Facciamo il calcolo nel caso unidimensionale:  $M = \mathbf{R}$ . La celletta  $i$ -esima sarà in questo caso l’intervallo  $[x_i, x_{i+1})$  con  $x_i = \varepsilon i$ ,  $i \in \mathbf{Z}$  e la distribuzione discreta che otteniamo sarà  $P(i) = \int_{x_i}^{x_{i+1}} p(x) dx \sim \varepsilon p(x_i)$  per  $\varepsilon$  piccolo.

Otteniamo quindi:

$$S(P)_{discr} = - \sum_{i \in \mathbf{Z}} \varepsilon p(x_i) \log(\varepsilon p(x_i)) = - \sum_{i \in \mathbf{Z}} \varepsilon p(x_i) [\log \varepsilon + \log p(x_i)] \sim - \log \varepsilon + S(p)_{ct}$$

nel caso  $d$  dimensionale otterremmo:  $S(P)_{discr} = S(p)_{ct} - d \log \varepsilon$ .

Dunque la dipendenza funzionale dell'entropia dagli eventuali parametri da cui dipende la distribuzione e' preservata passando in questo modo dal continuo al discreto ma la costante additiva puo' cambiare il valore della funzione  $S(P)$ .

Un'immediata conseguenza di questa osservazione e' che nel caso continuo l'entropia puo' assumere anche valori negativi.

Se si considera per esempio l'entropia di una distribuzione gaussiana

$$p(x) = \left(\frac{1}{2\pi A}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{2A}}$$

otteniamo

$$S(p) = - \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{1}{2\pi A}\right)^{1/2} e^{-\frac{x^2}{2A}} \left[-\frac{x^2}{2A} + \frac{1}{2} \log\left(\frac{1}{2\pi a}\right)\right] = \frac{1}{2}(1 + \log(2\pi A))$$

se  $A$  tende a 0, cioe' se la distribuzione tende ad una delta,  $S(p)$  tende a  $-\infty$ .

L'entropia di una distribuzione e' additiva: se consideriamo lo spazio  $M = AB$  dove  $A$  e' costituito dagli stati  $A_1, \dots, A_k$  con distribuzione di probabilita'  $P(A_i) \equiv P_i$ , e  $B$  e' costituito dagli stati  $B_1, \dots, B_m$  con distribuzione di probabilita'  $Q(B_j) \equiv Q_j$  e se assumiamo che le due componenti del sistema sono indipendenti, cioe' se associamo ad ogni stato del sistema totale:  $A_i B_j$  la probabilita'  $P_i Q_j$ , otteniamo immediatamente che l'entropia del sistema  $AB$  e' la somma delle entropie dei due sottosistemi  $A$  e  $B$ :

$$\begin{aligned} S_{AB} &= - \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^m P_i Q_j \log(P_i Q_j) = \\ &= - \sum_{i=1}^k P_i \log(P_i) \sum_{j=1}^m Q_j - \sum_{j=1}^m Q_j \log(Q_j) \sum_{i=1}^k P_i = S_A + S_B \end{aligned}$$

Una quantita' termodinamica si dice **estensiva** se, considerando il sistema  $AB$  composto da due sottosistemi,  $A$  e  $B$ , la quantita in esame risulta essere la somma dei valori ottenuti sui due sottosistemi.

L'entropia e' estensiva.

## 1.2 Caratteristiche del flusso hamiltoniano e ipotesi ergodica

### 1.2.1 Teorema di Liouville

La misura di Lebesgue e' stazionaria per il flusso hamiltoniano cioè il flusso nello spazio delle fasi corrispondente alle equazioni di Hamilton (1.1) conserva il volume. (vd [A] paragr. 16 pagg. 71-73)

### 1.2.2 Teorema del ritorno di Poincaré

(vd [A] par 16 pagg. 73-76)

### 1.2.3 Un esempio

Come esempio di applicazione del teorema di Poincaré consideriamo la rotazione di un angolo  $\alpha$  sul cerchio di lunghezza unitaria:

$$g : x \in \mathbf{T} \rightarrow x + \alpha \text{ mod } 1 \in \mathbf{T}$$

dove  $\mathbf{T}$  é il cerchio. Questa trasformazione soddisfa le ipotesi del teorema di Poincaré e se l'angolo  $\alpha$  é tale che  $\alpha = \frac{m}{n}$  é razionale, cioè  $m, n \in \mathbf{N}$ , allora il teorema é banale poiche'  $g^n$  é la trasformazione identica.

Se  $\alpha$  non é razionale allora l'orbita  $\{g^n x\}_n$  non si chiude ed il teorema implica che per ogni  $\delta > 0$  esiste  $n$  tale che  $|g^n x - x| < \delta$ . Com'è l'orbita  $\{g^n x\}_n$  in questo caso?

#### **Teorema**

Se  $\alpha$  non é razionale allora l'orbita  $\{g^n x\}_n$  é ovunque densa in  $\mathbf{T}$ .

#### **Dimostrazione**

Dal fatto che per ogni  $\delta > 0$  esiste  $n$  tale che  $|g^n x - x| < \delta$ , guardando l'orbita ai tempi  $n, 2n, 3n, \dots$  otteniamo una partizione di  $\mathbf{T}$  in intervalli di ampiezza minore di  $\delta$ , dunque l'orbita su questa successione di tempi arriva vicino a meno di  $\delta$  a qualunque punto. Poiché  $\delta$  é arbitrario é immediato dimostrare la densità dell'orbita. QED.

Possiamo anche chiederci qual'è in questo caso la frequenza di visita dell'orbita ad un dato intervallo  $A \subset \mathbf{T}$ , cioè studiare la quantità:

$$\nu(A, x) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} \chi_A(g^n x)$$

dove  $\chi_A$  é la funzione caratteristica dell'insieme  $A$ , o, piú in generale, data una funzione  $f : \mathbf{T} \rightarrow \mathbf{R}$  possiamo chiederci quanto vale la sua media temporale

$$f^*(x) := \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} f(g^n x) \quad (1.2)$$

Questo problema é studiato nella **teoria ergodica**.

### 1.2.4 Elementi di teoria ergodica

(vd. [O] pg.1-5)

#### Definizioni

Dato un sistema dinamico astratto  $(M, \mu, \Phi_t)$  e un'osservabile  $f$  tale che

$$E_\mu f := \int_M f(x) d\mu(x) < \infty.$$

Definiamo la media temporale di  $f$  come la funzione  $f^* : M \rightarrow \mathbf{R}$  data da

$$f^*(x) := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\Phi_t x) dt$$

Analoghe definizioni si hanno nel caso di flussi discreti,  $g^n$  come considerato nell'esempio 1.2.3 (vd. eq. (1.2))

#### Teorema di Birkhoff

Dato un sistema dinamico  $(M, \mu, \Phi_t)$  e un'osservabile  $f$ :

- i) esiste  $f^*(x)$   $\mu$ - quasi ovunque
- cioe' l'insieme  $\{x \in M \text{ tali che esiste il limite che definisce } f^*(x)\}$  ha misura 1.
- ii)  $f^*(\Phi_t x) = f^*(x)$
- iii)  $\int_M f^*(x) d\mu(x) = E_\mu f$

#### Definizione

Un sistema dinamico e' ergodico se per ogni osservabile  $f$

$$f^*(x) = E_\mu f \quad \mu - \text{quasi ovunque}$$

### Definizione

Un sistema dinamico e' decomponibile, se esiste una partizione dello spazio  $M = M_1 \cup M_2$  con  $\mu(M_1) \neq 0, 1$  e  $\Phi_t M_i = M_i$  per ogni  $i = 1, 2$  e  $t$ , cioe'  $M_1$  e  $M_2$  sono invarianti. Un sistema dinamico non decomponibile e' detto indecomponibile.

### Teorema

Un sistema dinamico e' ergodico se e solo se e' indecomponibile.

### Dimostrazione

Un sistema dinamico decomponibile non e' ergodico, infatti e' immediato verificare che la funzione  $f = \chi_{M_1}$  non verifica  $f^* = E_\mu f$  infatti se  $x \in M_1$   $f^*(x) = 1$  mentre  $E_\mu f = \mu(M_1) \neq 1$ .

Viceversa dimostriamo che se un sistema dinamico non e' ergodico allora e' decomponibile. Se il sistema non e' ergodico allora esiste una funzione  $f$  la cui media temporale non e' costante quasi ovunque. Possiamo dunque trovare una costante opportuna  $a$  tale che, definendo  $M_1 = \{x; f^*(x) < a\}$  e  $M_2 = \{x : f^*(x) \geq a\}$ , abbiamo  $\mu(M_1) > 0$  e  $\mu(M_2) > 0$ .

Dal teorema di Birkhoff la media temporale e' invariante e dunque  $M_1$  ed  $M_2$  sono invarianti, dunque il sistema e' decomponibile.

QED

Questo teorema implica che ogni sistema hamiltoniano che abbia altri integrali primi oltre all'energia non puo' essere ergodico perche' da una costante del moto posso definire una decomposizione dello spazio in base ai valori assunti dalla costante del moto.

Il problema della verifica dell'ergodicitá e' un problema aperto per molti sistemi fisici.

Con questo teorema si puo' studiare l'ergodicitá della rotazione sul cerchio considerata nell'esempio della sezione 1.2.3.

### Teorema

Il sistema dinamico  $(\mathbf{T}, \mu, g^n)$ , con  $\mu$  misura di Lebesgue sul cerchio unitario e  $g : x \rightarrow x + \alpha \text{ mod } 1$  e' ergodico se e solo se  $\alpha$  e' irrazionale.

Consideriamo qui un caso piu' generale di questo esempio di cui dimostriamo l'ergodicitá. ■

### 1.2.5 Esempio: rotazione su $T^d$ e teorema della media

Riprendiamo l'esempio 1.2.3 nel caso  $d$ -dimensionale.

[A], par. 51, pgg.281-284 (fino alla fine della dimostrazione del teorema della media).

### 1.2.6 Ipotesi ergodica

(vd. [G] pg 2-16)

Torniamo al nostro problema di partenza del gas di  $N$  particelle identiche che si muovono secondo le equazioni di Hamilton e cerchiamo di specificare in che cosa consiste l'ipotesi ergodica di Boltzmann.

Per illustrare l'idea di Boltzmann introduciamo innanzi tutto una discretizzazione dello spazio e del tempo. Consideriamo lo spazio delle fasi suddiviso in cellette ed indichiamo con  $\Delta((\mathbf{q}^N)^0, (\mathbf{p}^N)^0)$  la celletta di centro  $(\mathbf{q}^N)^0, (\mathbf{p}^N)^0$ :

$$\Delta((\mathbf{q}^N)^0, (\mathbf{p}^N)^0) := \{p_{i,k} \in [(p_{i,k})^0 - \delta p/2, (p_{i,k})^0 + \delta p/2],$$

$$q_{i,k} \in [(q_{i,k})^0 - \delta q/2, (q_{i,k})^0 + \delta q/2] \ i = 1, \dots, N, \ k = 1, 2, 3\}$$

con  $\delta p \delta q = h$ . La dinamica data dalle equazioni di Hamilton (1.1) puo' essere anch'essa discretizzata introducendo una unita' di tempo microscopico  $\tau$  e guardando all'evoluzione a tempi multipli di  $\tau$ : se con  $\Phi_t$  indichiamo il flusso associato alle equazioni (1.1), l'evoluzione discretizzata sará data dall'operatore  $S := \Phi_\tau$ . L'evoluzione di una celletta  $\Delta$  sará percio' data da  $S\Delta = \Delta'$ .

In questa evoluzione le cellette si spostano e si deformano (preservando la loro misura di Lebesgue, a causa del teorema di Liouville), si puo' trovare  $\tau$  opportuno tale che esso sia abbastanza piccolo in modo che la maggior parte delle cellette si deformano poco per azione di  $S$ , ma allo stesso tempo esso sia abbastanza grande in modo che ci sia una evoluzione effettiva cioe'  $S\Delta \neq \Delta$  (vd [G] pg. 3-10).

In questo modo l'evoluzione del sistema puo' essere espressa dalla successione di cellette visitate:  $\Delta_0, \Delta_1, \dots, \Delta_n, \dots$  con  $\Delta_{n+1} = S\Delta_n$ .

**Ipotesi ergodica di Boltzmann:**  $S$  é una permutazione ad un solo ciclo delle  $\mathcal{N}$  cellette di data energia, cioe' ogni celletta si evolve visitando tutte le altre cellette dello spazio degli stati della stessa energia.

La conseguenza di questa ipotesi é che la media temporale e la media spaziale di una qualunque funzione sullo spazio delle fasi coincidono. Piu' precisamente: sia  $f(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$  una qualunque osservabile, cioé una qualunque funzione sullo spazio  $\Gamma$ ; definiamo la sua media temporale:

$$f^*(\Delta) := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \sum_{j=0}^T f(S^j \Delta)$$

e la sua media spaziale sia definita da:

$$\bar{f} := \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} f(\Delta_j)$$

Dall'ipotesi ergodica otteniamo che  $\bar{f} = f^*$ . Poiche' una misura macroscopica implica l'osservazione del sistema microscopico per tempi lunghi su scala microscopica, é naturale assumere che la misura di una osservabile macroscopica sia data da una media temporale della funzione che definisce l'osservabile stessa. La conseguenza immediata dell'ipotesi ergodica e' dunque che e' del tutto naturale descrivere lo stato del sistema con una misura sullo spazio degli stati (nel nostro caso la misura uniforme sulla regione di energia costante) e considerare i risultati di una misura macroscopica come la media con questa misura della funzione che definisce l'osservabile che si sta considerando.

Cerchiamo ora di analizzare in maggior dettaglio l'ipotesi ergodica di Boltzmann. Si puo' stimare il tempo di ricorrenza di una singola celletta, cioe' il tempo necessario a visitare tutte le cellette del sistema. Questo tempo sara' infatti  $\mathcal{N}\tau$ . Ma il numero delle cellette  $\mathcal{N}$  sara' inversamente proporzionale alla dimensione di una singola celletta. Sviluppando questo conto (vd [G] pg.15) otteniamo un tempo di ricorrenza dell'ordine di  $10^{10^{19}}$  sec che e' immenso se confrontato con l'eta' dell'universo  $10^{17}$  sec.

Sembra perció poco ragionevole porre l'ipotesi ergodica a fondamento della meccanica statistica.

Noi procederemo qui seguendo il **punto di vista pragmatico di Gibbs**: non cercheremo giustificazioni a priori per assumere che uno stato del sistema e' descritto in termini di una misura di probabilita' sullo spazio  $\Gamma$ . Queste giustificazioni a priori, da quanto abbiamo visto dalla discussione del problema ergodico, sono difficili da ottenere. Noi faremo

l'ipotesi che uno stato sia dato da una misura di probabilita' su  $\Gamma$  e svilupperemo una teoria rigorosa dal punto di vista matematico sulla base di questa ipotesi. Verificheremo a posteriori la bonta' della teoria sulla base delle verifiche sperimentali dei risultati cosi' ottenuti.

(Per una chiara spiegazione di modelli e metodo scientifico confronta [L.Russo, "La rivoluzione dimenticata" Ed. Feltrinelli] pg.30-36)

## 2 RICHIAMI DI TERMODINAMICA

(vd. [F], [H] cap. 1)

Considereremo solo sistemi ad una sola componente e trasformazioni reversibili.

Le ipotesi della termodinamica sono che lo stato del sistema e' definito da parametri termodinamici (P,V,T) che soddisfano una relazione a priori (equazione di stato):

$$f(P, V, T) = 0$$

Lo stato del sistema e' dunque definito da due parametri.

Il lavoro compiuto dal sistema e' dato dalla relazione:  $dL = PdV$  e se non c'e scambio di calore, l' energia del sistema e' legata al lavoro dalla relazione:  $dU = -PdV$ .

Se c'e' scambio di calore la relazione diventa (I principio):

$$\delta Q = dU + PdV$$

e  $dU$  è un differenziale esatto.

Il principio: la quantita'  $\frac{dU+PdV}{T}$  e' un differenziale esatto cioe' esiste una funzione  $S$  detta entropia tale che

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

A partire da queste grandezze termodinamiche se ne possono definire altre e ricavare le relazioni che intercorrono tra di esse.

Ricordiamo le principali relazioni.

Esprimendo  $U$  in funzione dei parametri  $V, T$  otteniamo:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

dove  $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$  denota la derivata fatta a  $T$  costante.

Otteniamo dunque

$$\delta Q = dU + PdV = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$$

da cui il calore specifico a volume costante:

$$C_V := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$$

Scrivendo invece  $U$  come funzione di  $P, T$  otteniamo:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT$$

da cui:

$$\delta Q = dU + PdV = \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP + \left[ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT$$

e quindi il calore specifico a pressione costante:

$$C_P := \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dU}{dT}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$$

con  $H := U + PV$  entalpia.

Oltre all'energia interna  $U$  e all'entalpia  $H$  si possono definire altri potenziali termodinamici: l'energia libera:

$$F := U - TS$$

ed il potenziale di Gibbs:

$$\Phi := F + PV$$

Dai differenziali esatti dei potenziali termodinamici si ricavano immediatamente le relazioni di Maxwell:

$$P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

infatti:  $dF = dU - TdS - SdT = \delta Q - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$   
e analogamente si ricavano le altre relazioni di Maxwell:

$$V = \left( \frac{\partial \Phi}{\partial P} \right)_T \quad S = - \left( \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right)_P$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad P = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Se  $F(V, T)$  è una funzione convessa di  $V$  possiamo calcolarne la trasformata di Legendre.  
Usando  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$  otteniamo per la trasformata:

$$g(P, T) = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T V - F = -PV - U + TS = -\Phi$$

Analogamente si può procedere con gli altri potenziali termodinamici.

### 3. ENSEMBLES STATISTICI

(vd. [O] pg.1-7)

#### Definizione

Un ensemble statistico e' una famiglia ad un certo numero di parametri di misure di probabilità invariante sullo spazio delle fasi.

#### Esempio

L'ensemble microcanonico (vd sez. seguente) dipende dai parametri  $V, N, U$  ed e' dato dalle misure uniformi concentrate nella regione dello spazio delle fasi:  $\{\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N : U \leq H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) \leq U + dU\}$ .

### 3.1 Osservabili macroscopiche

Considereremo le seguenti osservabili:

densita':  $\rho := \frac{N}{V}$

energia cinetica totale:  $\mathcal{T} := \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}$

energia potenziale:  $\Phi := \sum_{i < i'} \phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_{i'}|)$

energia totale:  $H := \mathcal{T} + \Phi$

impulso trasferito alle pareti del contenitore per unita' di superficie e per unita' di tempo:  
 $\mathcal{P}(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$

Piu' precisamente:

denotiamo con  $n(\mathbf{q}, p)d\mathbf{q}dp$  il numero di particelle nel volumetto  $\mathbf{q}, \mathbf{q} + d\mathbf{q}$  contenuto in  $\Lambda$  con componente dell'impulso secondo la normale esterna alla parete  $\partial\Lambda$  del recipiente compresa in  $(p, p + dp)$  e supponiamo che l'urto delle particelle sulla parete sia un urto elastico.

Ogni particella che urta la parete con componente dell'impulso secondo la normale esterna alla parete uguale a  $p$  trasferisce alla parete un impulso  $2p$  (poiche' l'urto e' elastico). Se indichiamo con  $x(\mathbf{q})$  la distanza del punto  $\mathbf{q}$  dalla parete e se consideriamo un intervallo di tempo  $\Delta t$  piccolo possiamo considerare il moto in questo intervallo rettilineo uniforme e dunque solo le particelle con  $p > \frac{mx(\mathbf{q})}{\Delta t}$  urtano la parete nel tempo  $\Delta t$ , otteniamo dunque:

$$\mathcal{P} = \frac{1}{|\partial\Lambda|} \frac{1}{\Delta t} \int_{\Lambda} d\mathbf{q} \int_{\frac{mx(\mathbf{q})}{\Delta t}} dp 2p n(\mathbf{q}, p) + o(\Delta t)$$

Le quantita' fisiche macroscopiche saranno le medie di queste osservabili rispetto alla misura di probabilita' date dall'ensemble statistico che si considera.

Piu' precisamente, dato l'ensemble statistico  $\mathcal{E}$ , e data un'osservabile  $f$  per ogni  $\mu \in \mathcal{E}$  denotiamo con  $E_{\mu}(f)$  o direttamente  $\mu(f)$  il valor medio di  $f$  rispetto alla misura  $\mu$  cioe':

$$E_{\mu}(f) \equiv \mu(f) := \int_{\Gamma} f(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) d\mu(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$$

Useremo le seguenti notazioni:

pressione:  $P := E_{\mu}(\mathcal{P})$

energia interna:  $U := E_{\mu}(H)$

energia cinetica media:  $\bar{T} := E_{\mu}(\mathcal{T})$

Quest'ultima quantita', come vedremo tra poco e' proporzionale alla temperatura.

### 3.2 Ensemble ortodici

#### Definizione

Un ensemble statistico e' **ortodico** se in corrispondenza di variazioni infinitesime dei parametri da cui dipendono le misure della famiglia, le variazioni infinitesime  $dU$  e  $dV$  soddisfano:

$$\frac{dU + PdV}{T} = \text{differenziale esatto}$$

dove  $T := \frac{\bar{T}}{N} \frac{2}{3k}$  con  $k$  costante universale (di Boltzmann),  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ , almeno nel **limite termodinamico**:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad \frac{N}{V} \rightarrow \text{cost}$$

#### Osservazione

Un ensemble statistico ortodico e' un buon candidato ad essere un modello di termodinamica per trasformazioni reversibili poiche' la condizione di ortodicitá corrisponde al II principio della termodinamica.

### 3.3 Ipotesi sul potenziale

#### Definizioni

Potenziale stabile : vd [O] pg.7

Potenziale temperato: vd [O] pg.7

Potenziale a corta portata: vd [O] pg.8

Potenziale con hard core: vd [O] pg.8

#### Osservazione

Le ipotesi di corta portata e hard core sono delle ipotesi piu' restrittive della stabilita' e della temperatezza che utilizzeremo in seguito per rendere piu' semplici alcune dimostrazioni.

## 4. ENSEMBLE MICROCANONICO

Sia  $\Gamma_U$  la superficie di energia costante uguale ad  $U$ :

$$\Gamma_U := \{\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N \in \Gamma : H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) = U\}$$

Cerchiamo la misura di probabilità indotta su  $\Gamma_U$  dalla misura di Lebesgue su  $\Gamma$ , cioè quella misura  $\mu$  su  $\Gamma_U$  normalizzata e tale che la misura di Lebesgue nella regione tra  $\Gamma_U$  e  $\Gamma_{U+\Delta U}$  che denotiamo  $d\mu_L$  sia uguale a  $d\mu \Delta U$ . Se  $d\sigma$  è l'elemento di superficie su  $\Gamma_U$  abbiamo dunque:

$$d\mu_L = d\sigma dl = d\mu \Delta U$$

dove  $dl$  è l'altezza infinitesima del cilindretto di base  $d\sigma$  tra le superfici  $\Gamma_U$  e  $\Gamma_{U+\Delta U}$ . Abbiamo che  $dU = dl \cdot |\nabla H|$ , infatti il gradiente è ortogonale alla superficie di livello e dunque  $dl$  e  $\nabla H$  sono paralleli. Otteniamo quindi:

$$d\mu = \frac{1}{\Omega} \frac{d\sigma}{|\nabla H|}$$

dove la costante di normalizzazione, o funzione di partizione, è data da:

$$\Omega = \int_{\Gamma_U} d\sigma \frac{1}{|\nabla H|}$$

#### 4.1 Definizione e ortodicità nel limite termodinamico

(vd. [O] pg.8 e [G] pg. 20-21)

L'ensemble microcanonico è la famiglia delle misure di probabilità dipendenti dai parametri  $U, V, N$  che può essere definita nei seguenti modi equivalenti:

1) misura su  $\Gamma_U$  data da

$$d\mu_{U,V,N} := \frac{1}{\Omega_{U,V,N}} \frac{d\sigma}{|\nabla H|}$$

con

$$\Omega_{U,V,N} := \int_{\Gamma_U} d\sigma \frac{1}{|\nabla H|}$$

2) misura di Lebesgue uniforme normalizzata nella buccia  $\Sigma_U$  tra  $\Gamma_U$  e  $\Gamma_{U+\Delta U}$

$$d\mu_L := \frac{1}{\Gamma(U, V, N)} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$$

con

$$\Gamma(U, V, N) := \int_{\Sigma_U} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$$

3) pensando lo spazio  $\Gamma$  diviso in cellette:

$$\mu_d(\Delta) = \frac{1}{\mathcal{N}(U, V, N)} \quad \text{se } H(\Delta) \in [U, U + \Delta U]$$

$$\mu_d(\Delta) = 0 \quad \text{altrimenti}$$

dove  $\mathcal{N}(U, V, N)$  e' il numero delle cellette con energia nell'intervallo  $[U, U + \Delta U]$

$$\mathcal{N}(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{\Sigma_U} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \quad (4.1)$$

Osserviamo che il termine  $N!$  e' dovuto al fatto che poiche' stiamo considerando un gas di particelle identiche e dunque indistinguibili, dobbiamo considerare come un'unica celletta l'unione di tutte le cellette che sono uguali a meno di un cambiamento dei nomi delle particelle.

### Notazione

Qui e nel seguito denotiamo con lettere minuscole le variabili macroscopiche per particella, per es.  $v = \frac{V}{N}$ .

Per l'ensemble microcanonico si puo' dimostrare il seguente:

### Teorema

Se il potenziale  $\Phi$  e' stabile e temperato allora l'ensemble microcanonico e' ortodico nel limite termodinamico, cioe'  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  in modo che  $V/N \rightarrow v$  che indichiamo semplicemente con  $\lim_{N \rightarrow \infty}$ . Questo vuol dire che esiste  $s = s(u, v)$  tale che

$$\frac{du + Pdv}{T} \rightarrow_{N \rightarrow \infty} \frac{\partial s}{\partial u} du + \frac{\partial s}{\partial v} dv$$

con

$$T = T(u, v) = \frac{2}{3k} \lim_{N \rightarrow \infty} \mu_{U, V, N} \left( \frac{\mathcal{T}}{N} \right)$$

$$P = P(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \mu_{U, V, N}(\mathcal{P})$$

$$s = s(u, v) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{k}{N} \log \Omega_{U, V, N} \quad (4.2)$$

Inoltre nel limite termodinamico valgono le seguenti relazioni:

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{1}{T} \quad \frac{\partial s}{\partial v} = \frac{P}{T} \quad (4.3)$$

(per approfondimenti vd [G])

Sia  $S(U, V, N) := k \log \Omega_{U, V, N}$ . Osserviamo che nel calcolo dell'entropia se si sostituisce a  $\log \Omega_{U, V, N}$  le quantità  $\log \Gamma(U, V, N)$  o  $\log \mathcal{N}(U, V, N)$  si trovano dei valori uguali a meno di costanti additive, infatti  $\Gamma(U, V, N) = \Omega_{U, V, N} \Delta$  e  $\mathcal{N}(U, V, N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \Gamma(U, V, N)$ .

Da quanto detto nel paragrafo 2.4 e' immediato verificare che l'entropia  $S(U, V, N) = k \log \mathcal{N}(U, V, N)$  e' proporzionale (con costante di proporzionalità  $k$ ) all'entropia della distribuzione microcanonica, che e' uniforme sulle cellette e dunque uguale a  $\log \mathcal{N}(U, V, N)$ .

Vd. [H] pg. 130-135 per la discussione sull'estensività dell'entropia nel microcanonico.

### 4.3 Il caso del gas perfetto

(vd. [H] pg. 138-140)

Per un gas perfetto (assenza di interazione) abbiamo l'hamiltoniana:

$$H(\mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \quad (4.4)$$

Calcoliamo la funzione di partizione microcanonica:

$$\Omega_{U, V, N} = \int_{H(\mathbf{p}^N) = U} \frac{1}{|\nabla H|} ds$$

Per un'hamiltoniana della forma (4.4) abbiamo la seguente relazione:

$$|\nabla H|^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{|\mathbf{p}_i|}{m} \right)^2 = \frac{2}{m} H$$

Chiamando  $S_U$  la superficie della sfera di raggio  $\sqrt{2mU}$  in  $\mathbf{R}^{3N}$  abbiamo:

$$\begin{aligned} \Omega_{U,V,N} &= \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_2 \dots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N \int_{S_U} ds \frac{1}{|\nabla H|} = \\ &= V^N \left( \frac{m}{2U} \right)^{1/2} |S_U| = V^N \left( \frac{m}{2U} \right)^{1/2} (2mU)^{\frac{3N-1}{2}} |S_1| \end{aligned}$$

dove  $|S_1|$  e' la misura della superficie sferica di raggio unitario in  $\mathbf{R}^{3N}$  che vale

$$|S_1| = \frac{2\pi^{3N/2}}{\Gamma(3N/2)}$$

con  $\Gamma(\cdot)$  funzione di Eulero:  $\Gamma(z) = \int_0^\infty e^{-y} y^{z-1} dy$ .

Sapendo che per  $N$  grande  $\Gamma(3N/2) \sim \sqrt{2\pi} \left( \frac{3N}{2} \right)^{\frac{3N+1}{2}} e^{-3N/2}$  otteniamo:

$$\Omega_{U,V,N} = \left[ V \left( \frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right]^N e^{3N/2} \left( \frac{2}{3N} \right)^{1/2} \frac{1}{U\sqrt{2\pi}}$$

da cui otteniamo dunque:

$$S(U, V) = k \log \Omega_{U,V,N} = kN \log \left[ V \left( \frac{4\pi mU}{3N} \right)^{3/2} \right] + kN3/2 + O(\log N) \quad (4.5)$$

e usando le relazioni (4.3) otteniamo:

$$\frac{\partial s}{\partial u} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} = \frac{3}{2} kN \frac{1}{U}$$

e cioe'  $U = \frac{3}{2} NkT$  in accordo col teorema di equipartizione dell'energia,

$$\frac{\partial s}{\partial v} = \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T} = \frac{kN}{V} \quad (4.6)$$

ricordando che la costante dei gas  $R = kN_A$ , con  $N_A$  il numero di Avogadro, e che  $N = nN_A$ , con  $n$  numero di moli, dalla (4.6) otteniamo  $PV = nRT$  e cioe' l'equazione di stato del gas perfetto.

#### 4.4 Paradosso di Gibbs

(vd. [H] pg. 140-142)

Osserviamo che l'entropia che abbiamo calcolato per il gas perfetto (4.5) non ha la propriet  di essere estensiva. Infatti consideriamo un sistema composto da due scatole  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  contenenti rispettivamente  $N_1$  e  $N_2$  particelle identiche alla stessa temperatura  $T$  e con la stessa densit , cio :  $\frac{N_1}{|\Lambda_1|} = \frac{N_2}{|\Lambda_2|}$ . Dal teorema di equipartizione dell'energia che abbiamo appena verificato abbiamo nella scatola 1 un'energia  $U_1 = \frac{3}{2}kTN_1$  cio   $\frac{U_1}{N_1} = u = \frac{3}{2}kT$  e analogamente nella scatola 2:  $U_2 = \frac{3}{2}kTN_2$  cio   $\frac{U_2}{N_2} = u = \frac{3}{2}kT$ .

Applicando la formula che abbiamo appena ricavato per l'entropia di un gas perfetto alle due scatole otteniamo:

$$\begin{aligned} S_1 + S_2 &= kN_1 \log(V_1 u^{\frac{3}{2}}) + \frac{3}{2}kN_1 \left[ \log\left(\frac{4\pi m}{3} + 1\right) + O(\log N_1) \right] + \\ &+ kN_2 \log(V_2 u^{\frac{3}{2}}) + \frac{3}{2}kN_2 \left[ \log\left(\frac{4\pi m}{3} + 1\right) + O(\log N_2) \right] \neq \\ \neq S &= k(N_1 + N_2) \log((V_1 + V_2) u^{\frac{3}{2}}) + \frac{3}{2}k(N_1 + N_2) \left[ \log\left(\frac{4\pi m}{3} + 1\right) + O(\log(N_1 + N_2)) \right] \end{aligned}$$

anche nel limite termodinamico. Questo   chiamato paradosso di Gibbs.

La propriet  di essere estensiva viene recuperata se si aggiunge nella espressione che abbiamo trovato per  $\Omega_{U,V,N}$  il fattore  $\frac{1}{N!}$ , che viene detto fattore di Gibbs. L'origine ed il significato fisico di questo fattore si comprendono facilmente dalla rappresentazione discreta della misura microcanonica, cio  pensando lo spazio  $\Gamma$  diviso in cellette di volume  $h^{3N}$ . Infatti a causa della indistinguibilit  delle particelle, come abbiamo gi  osservato, dobbiamo considerare come equivalenti stati che differiscono solo per una permutazione del nome delle particelle. Dunque il fattore di Gibbs  $\frac{1}{N!}$  coincide col fattore  $\frac{1}{N!}$  presente nella definizione di  $\mathcal{N}(U, V, N)$  ( vd. equazione (4.1))

Se correggiamo dunque la funzione di partizione  $\Omega_{U,V,N}$  moltiplicandola per il fattore di Gibbs, ricordando che, dalla formula di Stjlties  $N! \sim N^N e^{-N}$ , otteniamo:

$$\Omega_{U,V,N}^{fG} := \frac{1}{N!} \Omega_{U,V,N} = \left[ \frac{V}{N} \left( \frac{4\pi}{3} m \frac{U}{N} \right)^{3/2} \right]^N e^{5N/2} \left( \frac{2}{3N} \right)^{1/2} \frac{1}{U\sqrt{2\pi}}$$

da cui otteniamo un'entropia:

$$S^{fG}(U, V) = kN \log\left(\frac{V}{N} u^{\frac{3}{2}}\right) + \frac{3}{2}kN \left[ \log\left(\frac{4\pi m}{3} + \frac{5}{3}\right) + O(\log N) \right]$$

e cio  nel limite termodinamico  $S^{fG}$    estensiva.

Osserviamo infine che il fattore di Gibbs non cambia le relazioni termodinamiche poiché aggiungere un fattore moltiplicativo in  $\Omega_{U,V,N}$  corrisponde ad aggiungere un termine additivo in  $S$ . Poiché nelle relazioni termodinamiche (4.3) intervengono solo derivate dell'entropia, la costante additiva risulta irrilevante.

## 5. ENSEMBLE CANONICO

### 5.1 Introduzione euristica

vd. [H] pg.143-145

### 5.2 Definizione e ortodicità a volume finito

L'ensemble canonico é la famiglia di misure di probabilità dipendenti dai parametri  $V, N$  e da un parametro aggiuntivo  $\beta$ , che dimostreremo essere proporzionale all'inverso della temperatura, definita da:

$$d\mu_{\beta,V,N}(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) := \frac{1}{Z_{\beta,V,N}^c} \frac{1}{N!} e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \quad (5.1)$$

con

$$Z_{\beta,V,N}^c := \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N$$

#### Teorema

L'ensemble canonico é ortodico a volume finito con

$$S = k(\beta U + \log Z_{\beta,V,N}^c) \quad (5.2)$$

#### Dimostrazione

vd. [O] pg. 9-11

#### Osservazione

Anche in questo caso, come nel microcanonico, la funzione entropia con la quale si dimostra l'ortodicit  risulta essere, a meno di costanti, l'entropia della distribuzione considerata.

Per l'energia libera, nel caso canonico otteniamo

$$F := U - TS = U - Tk(\beta U + \log Z_{\beta, V, N}^c) = -\frac{1}{\beta} \log Z_{\beta, V, N}^c$$

### 5.3 Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Denotiamo con  $\mu$  lo spazio degli stati di una singola particella,  $\mu = \Lambda \times \mathbf{R}^3$ . Dato un punto  $\mathbf{q}, \mathbf{p} \in \mu$ , denotiamo con  $Q$  la celletta infinitesima in  $\mu$  di centro  $\mathbf{q}, \mathbf{p}$ . Sia  $n(\mathbf{q}, \mathbf{p})d\mathbf{q}d\mathbf{p}$  il numero di particelle contenute nella celletta  $Q$ .

Vogliamo andarci a calcolare il valor medio della variabile  $n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  rispetto alla misura canonica:

$$\mu_{\beta, V, N}(n(\mathbf{q}, \mathbf{p}))$$

Per fare questo conto dobbiamo scriverci esplicitamente la variabile  $n(\mathbf{q}, \mathbf{p})$  come funzione sullo spazio delle fasi  $\Gamma$ :

$$n(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{1}^i(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$$

dove  $\mathbf{1}^i(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)$  e' la funzione caratteristica dell'evento  $\{(\mathbf{q}^N)_i, (\mathbf{p}^N)_i \in Q\}$ .

Otteniamo dunque:

$$\mu_{\beta, V, N}(n(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = \frac{1}{Z_{\beta, V, N}^c} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int_{\Gamma} \mathbf{1}^i(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N \quad (5.3)$$

Usando il fatto che l'hamiltoniana  $H$  ha la forma

$$H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} + \Phi(\mathbf{q}^N)$$

nell'integrale in (5.3) si fattorizza la parte dipendente da  $\mathbf{p}^N$  e otteniamo:

$$\begin{aligned}
\mu_{\beta,V,N}(n(\mathbf{q}, \mathbf{p})) &= \frac{1}{Z_{\beta,V,N}^c} \frac{1}{N!} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbf{R}^3} d\mathbf{p}_1 e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}_1|^2}{2m}} \int_{\mathbf{R}^3} d\mathbf{p}_2 e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}_2|^2}{2m}} \dots \\
&\dots \int_{\mathbf{p}, \mathbf{p}+d\mathbf{p}} d\mathbf{p}_i e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}} \int_{\mathbf{R}^3} d\mathbf{p}_{i+1} e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}_{i+1}|^2}{2m}} \dots \\
&\cdot \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_1 \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_2 \dots \int_{\mathbf{q}, \mathbf{q}+d\mathbf{q}} d\mathbf{q}_i \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_{i+1} \dots \int_{\Lambda} d\mathbf{q}_N e^{-\beta \Phi(\mathbf{q}^N)} \quad (5.4)
\end{aligned}$$

Tutti gli integrali nelle  $\mathbf{p}_j$  in (5.4) con  $j \neq i$  si semplificano con gli stessi integrali presenti al denominatore nella funzione di partizione  $Z_{\beta,V,N}^c$ . Se denotiamo con  $\bar{n}(\mathbf{q})d\mathbf{q}$  il contributo dato dalle integrazioni sulle variabili  $\mathbf{q}$  in (5.4), otteniamo:

$$\mu_{\beta,V,N}(n(\mathbf{q}, \mathbf{p})) = \left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}} \bar{n}(\mathbf{q})d\mathbf{q}d\mathbf{p}$$

dove il termine  $\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2}$  viene dall'integrale su  $\mathbf{p}_i$  nella funzione di partizione.

Da questa fattorizzazione vediamo dunque che le componenti  $p$  e  $q$  contribuiscono indipendentemente a questo valor medio. La distribuzione che abbiamo ricavato relativamente alla componente  $p$ , cioè

$$\left(\frac{\beta}{2\pi m}\right)^{3/2} e^{-\beta \frac{|\mathbf{p}|^2}{2m}}$$

viene chiamata **distribuzione di Maxwell-Boltzmann** degli impulsi.

## 5.4 Il caso del gas perfetto

Calcoliamo la funzione di partizione canonica  $Z_{\beta,V,N}^c$  nel caso del gas perfetto, cioè per

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}.$$

Abbiamo:

$$\begin{aligned}
Z_{\beta,V,N}^c &= \frac{1}{N!} \int_{\Gamma} e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} d\mathbf{q}^N d\mathbf{p}^N = \\
&= \frac{1}{N!} V^N \int_{\mathbf{R}^{3N}} e^{-\beta \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m}} d\mathbf{p}^N =
\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{N!} V^N \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3N}{2}}$$

Dai lemmi 1 e 2 della dimostrazione dell'ortodicità della misura canonica otteniamo:

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z_{\beta, V, N}^c = \frac{3N}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

(equipartizione dell'energia). Dal lemma 3 otteniamo:

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \log Z_{\beta, V, N}^c = \frac{N}{\beta V}$$

cioè l'equazione di stato del gas perfetto.

## 6. ENSEMBLE GRAN-CANONICO

### 6.1 Definizione

(vd. [O] pg.12-13)

Definiamo adesso un ensemble statistico in cui non sia fissato il numero di particelle  $N$ . Questo vuol dire che innanzi tutto dobbiamo cambiare la definizione del nostro spazio delle fasi, che fino a questo momento abbiamo considerato per  $N$  particelle.

Sia  $\Gamma_{\Lambda} := \cup_{n \geq 0} \Gamma_{\Lambda}^n$  con  $\Gamma_{\Lambda}^n := \Lambda^n \times \mathbf{R}^{3n}$  e  $\Gamma_{\Lambda}^0$  l'insieme vuoto (assenza di particelle).

La misura gran-canonica è definita sullo spazio  $\Gamma_{\Lambda}$  e dipende dai parametri  $\beta, V, \mu$ , dove  $\mu$  è un nuovo parametro termodinamico detto **potenziale chimico**:

$$d\nu_{\beta, V, \mu} |_{\Gamma_{\Lambda}^n} = \frac{1}{Z_{\beta, V, \mu}^g} \frac{e^{\beta \mu n}}{n!} e^{-\beta H(\mathbf{q}^n, \mathbf{p}^n)} d\mathbf{q}^n d\mathbf{p}^n$$

con funzione di partizione

$$Z_{\beta, V, \mu}^g := \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{\beta \mu n}}{n!} \int_{\Gamma_{\Lambda}^n} e^{-\beta H(\mathbf{q}^n, \mathbf{p}^n)} d\mathbf{q}^n d\mathbf{p}^n$$

Integrando sulle variabili  $p$  otteniamo:

$$Z_{\beta, V, \mu}^g := 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_{\Lambda^n} d\mathbf{q}^n e^{-\beta\Phi(\mathbf{q}^n)} \quad (6.1)$$

con  $z := e^{\beta\mu} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2}$  detta **fugacitá**.

Si puo' dimostrare che la somma in (6.1) converge se il potenziale e' stabile.

Se il potenziale e' stabile e temperato si puo' dimostrare l'ortodicitá della misura gran-canonica.

Chiameremo con suffisso  $_g$  la media delle osservabili macroscopiche fatta rispetto alla misura gran-canonica nel limite termodinamico e con  $_c$  le medie canoniche.

$$u_g := \lim_{V \rightarrow \infty} \nu_{\beta, V, \mu} \left( \frac{H}{N} \right)$$

$$T_g := \lim_{V \rightarrow \infty} \nu_{\beta, V, \mu} \left( \frac{2}{3kN} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \right)$$

$$v_g := \lim_{V \rightarrow \infty} \nu_{\beta, V, \mu} \left( \frac{V}{N} \right)$$

$$P_g := \lim_{V \rightarrow \infty} \nu_{\beta, V, \mu} (\mathcal{P})$$

Si puo' dimostrare che:

$$P_g = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta V} \log Z_{\beta, V, \mu}^g$$

e

$$s_g = \frac{1}{T_g} \left( u_g - \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta V} \log Z_{\beta, V, \mu}^g \right)$$

## 6.2 Equivalenza di ensemble statistici, equivalenza canonico gran-canonic

(vd. [O] pg.13-14 e [G] pg.54-57)

L'equivalenza degli ensemble statistici, in particolare discutiamo qui l'equivalenza tra l'ensemble canonico e il gran-canonic, vuol dire che nel limite termodinamico le medie delle

osservabili macroscopiche fatte con la misura canonica e gran-canonica, coincidono almeno nel caso in cui si scelgano opportunamente i parametri termodinamici da cui dipendono le due misure. Dobbiamo dunque dimostrare  $u_c = u_g$ ,  $T_c = T_g$ , ecc. per una opportuna scelta di  $\beta$ ,  $\mu$  e  $\rho$  (o analogamente  $v = \frac{1}{\rho}$ ).

Alcune di queste uguaglianze sono immediatamente verificate se si osserva che per ogni osservabile  $f$  abbiamo

$$\nu_{\beta,V,\mu}(f) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} \mu_{\beta,V,n}(f) Z_{\beta,V,n}^c}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} Z_{\beta,V,n}^c}$$

E' questo il caso, per esempio di  $T_g$ , infatti usando il lemma 1 della dimostrazione dell'ortodocità della misura canonica otteniamo:

$$T_g := \lim_{V \rightarrow \infty} \nu_{\beta,V,\mu} \left( \frac{2}{3kN} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \right) = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} \mu_{\beta,V,n} \left( \frac{2}{3kn} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m} \right) Z_{\beta,V,n}^c}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} Z_{\beta,V,n}^c} = \frac{1}{k\beta}$$

Piu' difficile e' dimostrare che  $P_g = P_c$ . L'idea della dimostrazione di questa identità é la seguente: sappiamo che

$$P_g = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{1}{\beta V} \log Z_{\beta,V,\mu}^g$$

e

$$P_c = - \frac{\partial f_c}{\partial v}$$

con  $f_c$  energia libera canonica per particella:

$$f_c = \lim_{N \rightarrow \infty} - \frac{1}{N\beta} \log Z_{\beta,V,N}^c$$

da cui possiamo scrivere:

$$f_c + \frac{1}{n\beta} \log Z_{\beta,V,n}^c = o(n)$$

Se inseriamo questa espressione nella relazione:

$$Z_{\beta,V,\mu}^g = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta\mu n} Z_{\beta,V,n}^c$$

otteniamo

$$Z_{\beta, V, \mu}^g = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta \mu n} e^{-n \beta (f_c - o(n))} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta n (\mu - f_c + o(n))}$$

possiamo usare al posto di  $n$  la variabile  $\rho = \frac{n}{V}$ , ottenendo:

$$Z_{\beta, V, \mu}^g = \sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta V (\mu \rho - \rho f_c + o(V \rho))}$$

Per  $V \rightarrow \infty$  possiamo utilizzare il metodo di Laplace. Questo vuol dire che se consideriamo un integrale (o una somma) del tipo:  $\int_a^b dx e^{\lambda f(x)} g(x)$ , dove  $f(x)$  e' una funzione concava in  $[a, b]$  nel limite di  $\lambda$  grandi, esso puo' essere approssimato da  $e^{-\lambda f(x_0)} g(x_0)$  dove  $x_0$  e' il punto di massimo della funzione  $f(x)$  in  $[a, b]$ .

Infatti possiamo scrivere  $f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \frac{1}{2} f''(\bar{x})(x - x_0)^2 = f(x_0) - \frac{1}{2} |f''(\bar{x})| (x - x_0)^2$ . Otteniamo cosi':

$$\int_a^b dx e^{\lambda f(x)} g(x) = e^{\lambda f(x_0)} \int_a^b dx e^{-\lambda \frac{1}{2} |f''(\bar{x})| (x - x_0)^2} g(x)$$

e nel limite di  $\lambda$  grandi la gaussiana tende ad una delta su  $x_0$ .

Applicando quest'idea al calcolo della funzione di partizione gran-canonica otteniamo che se la funzione

$$g(\rho) := \rho f_c$$

e' convessa allora abbiamo

$$Z_{\beta, V, \mu}^g \sim e^{\beta V \max_{\rho} (\rho \mu - g(\rho))}$$

da cui otteniamo

$$P_g \sim (\rho \mu - g(\rho))|_{\rho_0}$$

dove  $\rho_0$  e' il massimo della funzione  $(\rho \mu - g(\rho))$ . In altre parole la pressione gran-canonica risulta essere la trasformata di Legendre della funzione  $g(\rho)$ , cioe' dell'energia libera canonica per unita' di volume.

Poiche'  $\rho_0$  e' tale che  $\mu = g'(\rho_0)$  e  $g'(\rho_0) = f_c(\rho_0) + \rho_0 \frac{\partial f_c}{\partial \rho}|_{\rho_0}$  otteniamo:

$$P_g = \rho_0 g'(\rho_0) - \rho_0 f_c(\rho_0) = \rho_0^2 \frac{\partial f_c}{\partial \rho} \Big|_{\rho_0}$$

D'altra parte

$$\frac{\partial f_c}{\partial \rho} = \frac{\partial f_c}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial \rho} = \frac{\partial f_c}{\partial v} \left(-\frac{1}{\rho^2}\right)$$

e dunque

$$P_g = -\frac{\partial f_c}{\partial v} = P_c$$

### 6.3 Convessità dell'energia libera canonica per unità di volume nel limite termodinamico

(vd. [O] pg.14-17)

Resta da dimostrare ora la convessità della funzione

$$g(\rho) := \rho f_c(\rho, \beta) = \lim_{V, N \rightarrow \infty, \frac{N}{V} \rightarrow \rho} -\frac{1}{N} \frac{N}{V} \frac{1}{\beta} \log Z_{\beta, V, N}^c$$

Consideriamo il caso di potenziali a corta portata ( $R$ ) e con hard core.

Consideriamo la scatola  $\Lambda$  divisa in due sottoscatole di uguale dimensione  $\Lambda_1$  e  $\Lambda_2$  separate da un corridoio di larghezza  $R$ . (vd disegno)

Possiamo dimostrare che

$$Z_{\beta, V, N}^c \geq Z_{\beta, V_1, N_1}^c Z_{\beta, V_2, N_2}^c \quad (6.2)$$

con  $N_1 + N_2 = N$  e  $V_1 + V_2 = V - |\partial\Lambda|R$ ,  $V_1 = V_2$ . Infatti

$$\begin{aligned} Z_{\beta, V, N}^c &= \frac{1}{N!} \int_{\Lambda} d\mathbf{q}^N \int_{\mathbf{R}^{3N}} d\mathbf{p}^N e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} \geq \\ &\geq \int_{\Lambda} d\mathbf{q}^N \int_{\mathbf{R}^3} d\mathbf{p}^N \mathbf{1}_{\{N_1 \text{ part. in } \Lambda_1, N_2 \text{ part. in } \Lambda_2\}} e^{-\beta H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N)} = \\ &= \frac{1}{N!} \frac{N!}{N_1! N_2!} \int_{\Lambda_1} d\mathbf{q}^{N_1} \int_{\mathbf{R}^{3N_1}} d\mathbf{p}^{N_1} e^{-\beta H_1(\mathbf{q}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1})} \int_{\Lambda_2} d\mathbf{q}^{N_2} \int_{\mathbf{R}^{3N_2}} d\mathbf{p}^{N_2} e^{-\beta H_2(\mathbf{q}^{N_2}, \mathbf{p}^{N_2})} \end{aligned}$$

poiche', a causa dell'ipotesi di corta portata, le particelle in  $\Lambda_1$  non interagiscono con quelle in  $\Lambda_2$  e dunque  $H(\mathbf{q}^N, \mathbf{p}^N) = H_1(\mathbf{q}^{N_1}, \mathbf{p}^{N_1}) + H_2(\mathbf{q}^{N_2}, \mathbf{p}^{N_2})$ .

Usando l'equazione (6.2) e la definizione di  $g(\rho)$  otteniamo per la funzione  $\bar{g}(\rho) := -g(\rho)$ :

$$\begin{aligned} \bar{g}(\rho) &= \lim_{V, N \rightarrow \infty, \frac{N}{V} \rightarrow \rho} \frac{1}{V\beta} \log Z_{\beta, V, N}^c \geq \lim_{V, N \rightarrow \infty, \frac{N}{V} \rightarrow \rho} \frac{1}{V\beta} (\log Z_{\beta, V_1, N_1}^c + \log Z_{\beta, V_2, N_2}^c) = \\ &= \lim_{V_1, N_1 \rightarrow \infty, \frac{N_1}{V_1} \rightarrow \rho_1} \frac{1}{(2V_1 + |\partial\Lambda|R)\beta} \log Z_{\beta, V_1, N_1}^c + \\ &+ \lim_{V_2, N_2 \rightarrow \infty, \frac{N_2}{V_2} \rightarrow \rho_2} \frac{1}{(2V_2 + |\partial\Lambda|R)\beta} \log Z_{\beta, V_2, N_2}^c = \frac{1}{2} [\bar{g}(\rho_1) + \bar{g}(\rho_2)] \end{aligned}$$

Poiché  $\rho = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2)$  otteniamo dunque

$$\bar{g}\left(\frac{\rho_1 + \rho_2}{2}\right) \geq \frac{1}{2}(\bar{g}(\rho_1) + \bar{g}(\rho_2))$$

cioé la concavitá di  $\bar{g}$  che equivale alla convessitá di  $g$ .

## 7. EQUAZIONE DI BOLTZMANN

vd. [G] pg. 25-30