

EQUILIBRIO TERMICO E MEDIE TEMPORALI

I.1. Misure invarianti nello spazio delle fasi.

Se si considera lo spazio delle fasi di un sistema meccanico con n gradi di libertà dal punto di vista geometrico, cioè come un insieme di punti che rappresentano gli stati del sistema, una trasformazione canonica rappresenta un'applicazione dallo spazio delle fasi in se stesso, la quale ammette due interpretazioni, quella *attiva* e quella *passiva*.

Nel seguito, per la trattazione delle proprietà squisitamente geometriche dello spazio delle fasi di un sistema meccanico, assumeremo tacitamente che i sistemi di coordinate canoniche impiegate siano *adimensionali* e cioè espresse da numeri in opportune unità fisiche naturali. In tal modo, i volumi e le misure delle porzioni di varietà immerse nello spazio delle fasi saranno a loro volta espresse da numeri reali positivi.

Secondo l'interpretazione passiva, si introducono nello spazio delle fasi due sistemi di coordinate. Le grandezze p_i, q_i , $i = 1, \dots, n$, sono le coordinate di un punto in uno dei due sistemi, mentre P_i, Q_i sono le coordinate dello **stesso** punto nell'altro sistema. Secondo l'interpretazione attiva, si ha un solo sistema di coordinate e le grandezze sopra nominate sono le coordinate di **due diversi** punti nello spazio delle fasi. Secondo l'interpretazione attiva, la trasformazione canonica associa ad ogni punto dello spazio delle fasi un altro punto. Si tratta dunque di una applicazione dello spazio delle fasi in se stesso.

Dalla formula per il cambiamento di variabili negli integrali multipli, tenuto conto del

fatto che lo Jacobiano di una trasformazione canonica è uguale ad uno, si ha

$$\int d^n Q d^n P f(Q_1, \dots, Q_n; P_1, \dots, P_n) = \int d^n q d^n p f[Q_1(q, p), \dots, Q_n(q, p); P_1(q, p), \dots, P_n(q, p)] \quad (1.1)$$

dove f è una qualunque funzione sommabile di $2n$ variabili. Nel seguito, per alleggerire la scrittura, indicheremo con (q, p) il punto nello spazio delle fasi di coordinate $(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n)$ e scriveremo, per esempio,

$$\int d^n q d^n p f(q, p) \equiv \int dq_1 \dots \int dq_n \int dp_1 \dots \int dp_n f(q_1, \dots, q_n; p_1, \dots, p_n) \quad .$$

Supponiamo ora che $\mathcal{R} \subset \mathbf{R}^{2n}$ sia un certo insieme di misura finita e sia $\chi_{\mathcal{R}}(Q, P)$ la sua funzione caratteristica, cioè

$$\chi_{\mathcal{R}}(Q, P) = \begin{cases} 1, & \text{se } (Q, P) \in \mathcal{R} ; \\ 0, & \text{altrove.} \end{cases}$$

Notiamo che $\chi_{\mathcal{R}}[Q(q, p), P(q, p)] = \chi_{\widehat{\mathcal{R}}}(q, p)$ è la funzione caratteristica di $\widehat{\mathcal{R}}$ che si ottiene da \mathcal{R} applicando a tutti i suoi punti una trasformazione canonica. L'equazione (1.1) ci dice allora che \mathcal{R} e $\widehat{\mathcal{R}}$ hanno la stessa misura (cioè lo stesso volume). Questo fatto ha due conseguenze, a seconda di come si interpreta la trasformazione canonica.

- a) *Interpretazione passiva*: il volume di un insieme nello spazio delle fasi non dipende dalle coordinate usate per calcolarlo, purchè esse siano canoniche.
- b) *Interpretazione attiva*: una trasformazione canonica trasforma un insieme nello spazio delle fasi in un altro insieme che ha la stessa misura (volume) del precedente. Naturalmente bisogna supporre che questi insiemi siano misurabili.

A questo proposito osserviamo che il volume di un sottoinsieme misurabile dello spazio delle fasi non cambia al passare del tempo. Infatti, come è ben noto, l'evoluzione temporale è una trasformazione canonica la cui funzione generatrice è rappresentata dalla hamiltoniana; di conseguenza, per quanto sopra esposto, segue subito l'asserto. In particolare, si

ottiene immediatamente che la formula (1) della Premessa risulta, come già sottolineato, indipendente dal tempo.

Consideriamo ora un sistema conservativo la cui hamiltoniana non contenga esplicitamente il tempo; avremo allora che

$$H[q(t), p(t)] = H[q(0), p(0)] \quad , \quad (1.2)$$

ciò che esprime la conservazione dell'energia (se non ci sono vincoli dipendenti dal tempo).

Per dare una interpretazione geometrica, osserviamo che l'equazione $H(q, p) = E$ definisce nello spazio delle fasi una varietà a $2n - 1$ dimensioni che è la superficie ad energia costante corrispondente al valore E dell'energia e che indicheremo con S_E .

Dalla formula (1.2) segue che se una traiettoria nello spazio delle fasi ha un punto in comune con la superficie ad energia costante, essa giace tutta sulla superficie ad energia costante. In altre parole, i punti rappresentativi che inizialmente stanno sulla superficie ad energia costante non la abbandonano mai. In questi casi potremo dunque limitarci a considerare il moto dei punti rappresentativi sulla superficie ad energia costante trascurando il resto dello spazio delle fasi.

Vogliamo ora vedere se la misura della superficie ad energia costante ha proprietà analoghe a quelle del volume nello spazio delle fasi. A tale scopo conviene considerare, accanto ad S_E , un'altra superficie ad energia costante S_{E+dE} molto vicina ad S_E definita dall'equazione $H(q, p) = E + dE$. Indichiamo con $h(q, p)$ la distanza fra le due superfici a partire dal punto $\mathbf{z} = (q, p)$ di S_E . Per calcolarla, consideriamo il vettore infinitesimo $d\mathbf{z}$ che unisce il punto $\mathbf{z} = (q, p)$ di S_E ad un punto $\mathbf{z} + d\mathbf{z} = (q + dq, p + dp)$ di S_{E+dE} . La proiezione di $d\mathbf{z}$ sulla perpendicolare ad S_E è proprio $h(q, p)$. Se consideriamo anche il vettore

$$\nabla H \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial q_n}; \frac{\partial H}{\partial p_1}, \dots, \frac{\partial H}{\partial p_n} \right) \quad , \quad (1.3)$$

abbiamo

$$dE = H(\mathbf{z} + d\mathbf{z}) - H(\mathbf{z}) = d\mathbf{z} \cdot \nabla H = h(q, p) |\nabla H| \quad , \quad (1.4)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo utilizzato il fatto che ∇H è perpendicolare ad S_E . In conclusione

$$h(q, p) = \frac{dE}{|\nabla H(q, p)|} = \frac{dE}{\sqrt{\sum_{k=1}^n [(\partial H/\partial q_k)^2 + (\partial H/\partial p_k)^2]}} \quad . \quad (1.5)$$

Consideriamo ora una regione \mathcal{S} della superficie S_E . Dopo un tempo t , questa regione si sarà trasformata nella regione \mathcal{S}_t . A queste regioni su S_E possiamo associare delle porzioni nello spazio delle fasi compreso tra S_E ed S_{E+dE} (corteccia energetica), che potremo chiamare rispettivamente \mathcal{R} ed \mathcal{R}_t , dato che la prima si trasforma nella seconda in un tempo t .

Per i risultati già mostrati il volume di \mathcal{R} è uguale al volume di \mathcal{R}_t e dunque si ha

$$\int_{\mathcal{S}} h(q, p) d\Sigma = \int_{\mathcal{S}_t} h[q(t), p(t)] d\Sigma \quad , \quad (1.6)$$

dove con $d\Sigma$ si è indicato l'elemento di superficie sulla superficie ad energia costante S_E .

Dalle uguaglianze (1.4)–(1.6) si ha

$$\mu(\mathcal{S}) = \int_{\mathcal{S}} \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} = \int_{\mathcal{S}_t} \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} = \mu(\mathcal{S}_t) \quad . \quad (1.7)$$

Si vede in conclusione che, nel moto dei punti rappresentativi sulla superficie ad energia costante, quello che si conserva non è l'area di una regione \mathcal{S} , ma la sua misura invariante $\mu(\mathcal{S})$ definita dalla (1.7) – si veda il problema **I.1**.

Se indichiamo con $\chi_{\mathcal{S}}[q(t), p(t)]$ la funzione caratteristica dell'insieme \mathcal{S}_t , la (1.7) si può anche scrivere nella forma

$$\int_{S_E} \chi_{\mathcal{S}}[q(t), p(t)] \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} = \int_{S_E} \chi_{\mathcal{S}}(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} \quad . \quad (1.8)$$

Questa eguaglianza si può immediatamente estendere al caso di una qualunque funzione f sommabile definita sullo spazio delle fasi e non solo su S_E . Assumiamo pure che converga l'integrale

$$\int_{\mathcal{R}_E} d^n q d^n p f(q, p) \quad , \quad (1.9)$$

dove la regione di integrazione \mathcal{R}_E è definita da $H(q, p) \leq E$, cioè la regione racchiusa dalla superficie ad energia costante S_E . Il contributo dato all'integrale (1.9) dalla regione infinitesima definita da $E' \leq H(q, p) \leq E' + dE'$ è

$$\int_{S_{E'}} f(q, p) h(q, p) d\Sigma = dE' \int_{S_{E'}} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} \quad ; \quad (1.10)$$

sommando tutti i contributi di questo tipo si ha

$$\int_{\mathcal{R}_E} d^n q d^n p f(q, p) = \int_{E_0}^E \left[\int_{S_{E'}} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} \right] dE' \quad , \quad (1.11)$$

dove abbiamo indicato con E_0 il valore minimo dell'energia.

Derivando rispetto ad E otteniamo

$$\begin{aligned} \int_{S_E} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} &= \frac{d}{dE} \int_{\mathcal{R}_E} d^n q d^n p f(q, p) \\ &= \frac{d}{dE} \int d^n q d^n p f(q, p) \vartheta[E - H(q, p)] \quad , \end{aligned} \quad (1.12)$$

dove $\vartheta(x)$ è la distribuzione a gradino di Heaviside

$$\vartheta(x) = \begin{cases} 1, & \text{se } x > 0; \\ 0, & \text{altrove.} \end{cases}$$

Dalla formula (1.12) vediamo immediatamente che la generalizzazione della (1.8) che dovevamo dimostrare è una conseguenza della equazione (1.1) precedentemente ottenuta, cioè

$$\int_{S_E} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} = \int_{S_E} f[q(t), p(t)] \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} \quad , \quad (1.13)$$

dove f è una qualunque funzione sommabile su S_E . Come vedremo nel seguito la (1.12) fornisce un metodo molto comodo per calcolare integrali sulle superfici ad energia costante.

I.2. Un modello classico per la struttura della materia.

Siamo ora in possesso degli strumenti necessari per affrontare i concetti fondamentali della Meccanica Statistica classica. In questo studio sarà opportuno riferirsi ad un semplice modello classico per descrivere la struttura microscopica della materia. L'applicazione della Meccanica Statistica a modelli classici più complicati non presenta difficoltà concettuali nuove.

Considereremo dunque una sostanza composta da N molecole monoatomiche puntiformi di massa m , racchiuse in un recipiente di volume V e tra loro interagenti tramite forze di tipo centrale. La hamiltoniana del sistema avrà dunque la forma

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi_N + \Psi_N \quad , \quad (2.1)$$

dove

$$\Phi_N = \sum_{1 \leq j < k \leq N} \Phi(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|) \quad , \quad \Psi_N = \sum_{i=1}^N \Psi_\alpha(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i) \quad , \quad (2.2)$$

dove $\alpha \equiv (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r)$ indicano i cosiddetti *parametri di controllo* o esterni. Il potenziale $\Psi_\alpha(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ dovrà infatti tenere conto delle forze che respingono la molecola non appena essa si avvicina alle pareti del recipiente. Dovremo pertanto assumere che $\Psi_\alpha(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ tenda a più infinito quando la distanza delle molecole dalle pareti tende a zero. Inoltre, il potenziale $\Psi_\alpha(\mathbf{p}_i, \mathbf{r}_i)$ dovrà anche tenere conto di eventuali campi di forze esterni che agiscono sulle molecole come, ad esempio, il peso delle molecole stesse. In assenza di campi esterni, supporremo che $\Psi_\alpha(\mathbf{r}_i)$ si annulli non appena la distanza d_i della i -esima molecola dalle pareti supera un certo valore d_o molto piccolo. Il potenziale $\Phi(r)$, che descrive le forze intermolecolari, dovrà avere particolari caratteristiche per potere rendere conto di alcune proprietà ben note della materia.

- a) La funzione $\Phi(r)$ tende a zero molto rapidamente al crescere della distanza r tra le due

molecole. Si sa, infatti, che tra due atomi elettricamente neutri e non magnetizzati si esercita solo la forza di gravità che è estremamente debole.

- b) Per un certo intervallo di valori di r la forza deve essere attrattiva, allo scopo di rendere conto dell'esistenza di stati condensati solidi e liquidi non che delle forze di coesione.
- c) A piccole distanze la forza deve essere repulsiva per evitare che, a basse temperature, tutte le molecole si accumulino in una regione molto piccola dando luogo ad una densità che cresce indefinitamente col crescere del numero totale N delle molecole.

Un tipico esempio è costituito dal potenziale di *Lennard-Jones* [Lennard-Jones, J. E. (1924) *Proc. Roy. Soc. London A* **106**, 463]

$$\Phi(r) = 4\varepsilon[(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] ,$$

in cui l'*intensità* ε è dell'ordine $10^{-16} - 10^{-14}$ erg mentre il *diametro* r_0 dell'ordine di 10^{-8} cm, affinché si possa descrivere in modo adeguato, entro opportuni limiti, il comportamento di alcune sostanze ¹ quali idrogeno, anidride carbonica, elio, azoto, ossigeno *et cetera*. Segue dalle considerazioni precedenti che il potenziale intermolecolare è limitato inferiormente, cioè soddisfa una diseguaglianza del tipo

$$\Phi_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \geq -C_N , \quad (2.3)$$

dove C_N non dipende dalle coordinate delle molecole ma può dipendere dal numero N di molecole. L'ipotesi (2.3) entra in maniera essenziale nelle considerazioni che seguono.

In assenza di campi esterni, se il sistema ha energia totale E , dalla (2.3) segue che

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i^2 \leq 2m(E + C_N) . \quad (2.4)$$

¹ A titolo di esempio, per l'argon risulta: $r_0 = 3.82 \text{ \AA}$, $\varepsilon = 1.034 \times 10^{-2} \text{ eV}$.

Inoltre quando una delle molecole si avvicina alle pareti del recipiente, l'energia potenziale tende all'infinito. Ne segue che, per ogni valore di E , la regione \mathcal{R}_E definita da $H \leq E$ e la superficie ad energia costante S_E che la racchiude sono comprese in una regione limitata dello spazio delle fasi.

Dunque, per ogni valore di E , l'integrale

$$\int d^{3N}r \int d^{3N}p \vartheta[E - H_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}; \alpha)] \equiv \Omega(E, N; \alpha) \quad (2.5)$$

è finito mentre la misura invariante totale della superficie ad energia costante S_E

$$\frac{d}{dE} \int d^{3N}r \int d^{3N}p \vartheta[E - H_N(\mathbf{p}, \mathbf{r}; \alpha)] = \frac{\partial}{\partial E} \Omega(E, N; \alpha) \equiv \omega(E, N; \alpha) \quad (2.6)$$

esiste ed è finita per ogni valore di E , escluso al più un insieme di misura nulla. Nel seguito supporremo che tale misura sia finita per ogni valore di E .

Il modello sopra descritto può essere generalizzato in modo da tenere conto della presenza di diversi tipi di molecole e dei gradi di libertà di rotazione e vibrazione delle molecole poliatomiche. Esso spiega qualitativamente e talvolta anche in maniera quantitativa le proprietà dei gas ideali e reali, i fenomeni di condensazione e di solidificazione, alcune proprietà dei liquidi e dei solidi.

Tuttavia i modelli classici sono irrimediabilmente insufficienti per trattare alcuni aspetti della materia, in particolare il moto degli elettroni all'interno degli atomi, le vibrazioni degli atomi nelle molecole e nei cristalli, l'emissione e l'assorbimento della radiazione elettromagnetica. Infatti, per una descrizione corretta dei sistemi atomici, la meccanica classica è insufficiente e bisogna ricorrere alla meccanica quantistica. I metodi statistici esposti nel seguito possono essere adattati ad una descrizione quantistica dei costituenti microscopici della materia dando luogo alla Meccanica Statistica quantistica, che permette una trattazione del tutto soddisfacente delle proprietà macroscopiche della materia.

I.3. Grandezze macroscopiche all'equilibrio termico.

Come è noto, non è praticamente possibile e neppure utile descrivere lo stato di un sistema macroscopico assegnando le posizioni ed i momenti di tutti gli atomi che lo compongono. Dal punto di vista macroscopico è più utile una descrizione molto meno dettagliata in termini di grandezze fisiche operativamente misurabili come la densità, la pressione, la velocità dei moti convettivi macroscopici etc..

Se partiamo da una condizione iniziale qualunque e manteniamo il sistema isolato da influenze esterne e racchiuso in un volume finito (per mezzo di un recipiente), si osserva sperimentalmente che le grandezze macroscopiche sopra nominate variano dapprima in maniera complicata ma, dopo un tempo sufficientemente lungo, esse divengono pressochè costanti. Si dice allora che si è raggiunto l'equilibrio termodinamico.

È utile considerare in dettaglio un esempio: si abbia un gas racchiuso in un cilindro dotato di un pistone mobile e si misuri, per mezzo di un dinamometro, la forza che il gas esercita sul pistone (che divisa per l'area del pistone dà la pressione).

Supponiamo che inizialmente il gas sia concentrato in una regione vicina al fondo del cilindro. Da principio la forza F esercitata sul pistone è dunque nulla. Lasciato libero, il gas si espande e, raggiunto il pistone, esercita su di esso una pressione che varia rapidamente nel tempo a causa dei moti convettivi macroscopici del gas all'interno del recipiente. Dopo un certo tempo, a causa degli urti molecolari all'interno del gas, i moti macroscopici si smorzano completamente e la loro energia si trasforma in energia termica, dovuta al moto disordinato delle molecole. A questo punto il gas ha raggiunto l'equilibrio termodinamico e la sua pressione sul pistone è quella data dalla equazione di stato del gas.

Dobbiamo però osservare che, anche dopo il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, la forza F non sarà esattamente costante. Essa infatti dipende dal numero di

molecole che si trovano molto vicine al pistone e questo numero è soggetto a fluttuazioni statistiche. Se il numero di molecole è estremamente grande, queste fluttuazioni sono, in generale, molto piccole in confronto al valore medio della forza. Fluttuazioni rilevanti non sono impossibili, ma sono estremamente rare.

Si deve anche osservare che gli strumenti macroscopici di misura (nel caso descritto, il pistone con il dinamometro) non sono in grado di seguire le rapide fluttuazioni della grandezza misurata, a causa della grande massa delle parti che li compongono. Quello che in realtà si ottiene dagli strumenti di misura è una media della grandezza misurata eseguita su di un certo intervallo di tempo. Più questo intervallo di tempo sarà grande e meno lo strumento sarà sensibile alle fluttuazioni statistiche della grandezza misurata.

Se poi si esegue la media su di un intervallo di tempo molto lungo in confronto al tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, tale media sarà ben poco influenzata dai valori assunti dalla grandezza prima del raggiungimento dell'equilibrio. *Potremo dunque identificare la media eseguita su di un periodo di tempo molto grande con il valore della grandezza all'equilibrio termodinamico.*

Per esprimere in formule le medie temporali sopra introdotte, notiamo che in meccanica classica tutte le grandezze relative ad un sistema si possono esprimere in funzione delle coordinate e dei momenti delle particelle che compongono il sistema stesso. Si tratta dunque di funzioni $f(q, p)$ definite sullo (q, p) spazio delle fasi. Per esempio, l'energia è data dalla funzione hamiltoniana $H(q, p)$; una espressione generale per la pressione sarà discussa nel prossimo paragrafo.

Se le condizioni iniziali sono rappresentate dal punto (q_0, p_0) nello spazio delle fasi, il valore della grandezza f al tempo t sarà dato da $f[q(t), p(t)]$. La media temporale su di

un intervallo di tempo di lunghezza τ sarà

$$\frac{1}{\tau} \int_0^\tau f[q(t), p(t)] dt \quad .$$

Come abbiamo visto, siamo interessati al caso in cui τ è molto grande e dunque, dal punto di vista matematico, converrà considerare il limite

$$\widehat{f}(q, p) \equiv \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f[q(t), p(t)] dt \quad . \quad (3.1)$$

L'esistenza di questo limite è assicurata da un teorema di G. D. Birkhoff¹, il quale afferma che, se la superficie ad energia costante S_E ha misura invariante finita (vedi formula (2.6)) e se $f(q, p)$ è integrabile su S_E , nel senso che l'integrale

$$\int_{S_E} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|}$$

converge, allora il limite (3.1) esiste per tutti i punti (q, p) di S_E escluso al più un insieme di misura nulla. Inoltre la funzione $\widehat{f}(q, p)$ è integrabile su S_E .

La media temporale $\widehat{f}(q, p)$, che dipende in generale dalla condizione iniziale (q_0, p_0) , ha la seguente importante proprietà

$$\widehat{f}[q(t), p(t)] = \widehat{f}(q_0, p_0) \quad , \quad (3.2)$$

cioè essa è costante lungo ogni traiettoria.

Prova. Per la dimostrazione basta osservare che, prendendo $[q(t), p(t)]$ come una condizione iniziale, dopo un tempo t' il punto rappresentativo si troverà nella posizione

$[q(t+t'), p(t+t')]$. Pertanto si avrà

$$\begin{aligned}
\widehat{f}[q(t), p(t)] &= \\
\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f[q(t+t'), p(t+t')] dt' &= \\
\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} f[q(t'), p(t')] dt' &= \\
\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \left[\frac{\tau+t}{\tau} \frac{1}{\tau+t} \int_0^{\tau+t} f[q(t'), p(t')] dt' \right] - & \quad (3.3) \\
\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^t f[q(t'), p(t')] dt' &= \\
\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau+t} \int_0^{\tau+t} f[q(t'), p(t')] dt' &= \widehat{f}(q_0, p_0).
\end{aligned}$$

C.V.D.

La formula (3.2) conferma l'osservazione fatta precedentemente, che un intervallo finito di tempo, che corrisponde ad un tratto finito di traiettoria, non contribuisce al valore della media temporale $\widehat{f}(q, p)$.

In conclusione, la determinazione delle proprietà di un sistema all'equilibrio termodinamico si riduce al calcolo di una media temporale del tipo (3.1). Resta però da dimostrare che, trascorso il tempo necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termodinamico, il valore istantaneo $f[q(t), p(t)]$ della grandezza misurata si discosta di poco dal valore medio $\widehat{f}(q, p)$, a meno di fluttuazioni anomale estremamente rare. A tale scopo, sarà opportuno considerare lo scarto quadratico dalla media

$$\left[f(q, p) - \widehat{f}(q, p) \right]^2 \equiv \varphi(q, p) \quad (3.4)$$

e la sua media temporale $\widehat{\varphi}(q, p)$. Perché un sistema abbia la tendenza all'equilibrio termodinamico, che si osserva sperimentalmente, si dovrà avere

$$\sqrt{\widehat{\varphi}(q, p)} \ll \widehat{f}(q, p) \quad (3.5)$$

per tutte le grandezze $f(q, p)$ impiegate nella descrizione macroscopica del sistema. Anche in questo caso è dunque necessario sapere calcolare medie temporali del tipo (3.1).

I.4. Forze generalizzate e viriale.

Vogliamo ora discutere più in dettaglio la funzione $f(q, p)$ che descrive la forza che agisce sul pistone considerato nel paragrafo precedente. A tale scopo, orientiamo l'asse x parallelamente all'asse del cilindro ed indichiamo con α la coordinata x della superficie interna del pistone. Il potenziale $\Psi(\mathbf{r}_k)$ che compare nella formula (2.2) si potrà scrivere nella forma

$$\Psi_\alpha(\mathbf{r}_k) = \chi(\mathbf{r}_k) + \eta(x_k - \alpha) \quad , \quad (4.1)$$

dove il primo termine descrive le forze esercitate sulle molecole dalle pareti del cilindro, mentre il secondo termine descrive le forze esercitate sulle molecole dal pistone. Tali forze sono dirette lungo l'asse x e la loro risultante è

$$-\sum_{k=1}^N \frac{\partial}{\partial x_k} \eta(x_k - \alpha) \equiv \frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{k=1}^N \eta(x_k - \alpha) \quad . \quad (4.2)$$

Di conseguenza, la forza esercitata dalle molecole sul pistone sarà

$$F = -\frac{\partial}{\partial \alpha} \sum_{k=1}^N \eta(x_k - \alpha) = -\frac{\partial H}{\partial \alpha} \quad . \quad (4.3)$$

Se si sposta leggermente il pistone, se si varia cioè il parametro α di una quantità infinitesima $d\alpha$, il gas eseguirà un lavoro dato da

$$d\mathcal{L} = F d\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \alpha} d\alpha \quad . \quad (4.4)$$

Questa formula ha validità generale. Se la hamiltoniana dipende da un certo numero di parametri dipendenti dal tempo $\alpha_1, \dots, \alpha_r$, l'energia totale non si conserva ma si avrà

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = \sum_{i=1}^r \frac{\partial H}{\partial \alpha_i} \frac{d\alpha_i}{dt} \quad . \quad (4.5)$$

Dato che il lavoro eseguito dal gas è pari alla sua variazione di energia cambiata di segno, si ottiene

$$d\mathcal{L} = -dH = -\sum_{k=1}^r \frac{\partial H}{\partial \alpha_k} d\alpha_k = \sum_{k=1}^r F_k d\alpha_k \quad , \quad (4.6)$$

in accordo con la formula (4.4) che abbiamo ricavato in un caso particolare.

Le grandezze

$$F_k \equiv -\frac{\partial H}{\partial \alpha_k} \quad (4.7)$$

si possono chiamare *forze generalizzate* corrispondenti ai parametri di controllo α_k .

Passiamo ora ad illustrare il *Teorema del Viriale*, che fornisce una relazione fra le medie temporali di certe grandezze. Dalle equazioni della Dinamica, indicando con \mathbf{F}_i la forza che si esercita sulla i -esima particella, si ha

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i = \sum_{i=1}^N m_i \ddot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{r}_i = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \mathbf{r}_i - \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i|^2 \quad . \quad (4.8)$$

Supponiamo ora che la funzione

$$g(q, p) \equiv \sum_{i=1}^N \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i$$

abbia la proprietà

$$|g[q(t), p(t)]| \leq C \quad , \quad t \geq 0 \quad , \quad (4.9)$$

dove C è una costante; quest'ultima disuguaglianza è sicuramente soddisfatta se il sistema è racchiuso in un recipiente ed il potenziale è limitato inferiormente. Allora si avrà

$$\left| \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} g[q(t), p(t)] dt \right| = \frac{1}{\tau} |g[q(\tau), p(\tau)] - g[q(0), p(0)]| \leq 2 \frac{C}{\tau} \quad (4.10)$$

e pertanto

$$\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{d}{dt} g[q(t), p(t)] dt = 0 \quad . \quad (4.11)$$

Introducendo il viriale di Clausius

$$\mathcal{V}(q, p) \equiv \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \mathbf{r}_i \quad (4.12)$$

e considerando la media temporale di entrambi i membri della equazione (4.8), otteniamo il teorema del viriale:

$$\widehat{\mathcal{V}}(q, p) = -2\widehat{T}(p) \quad , \quad (4.13)$$

dove abbiamo indicato con $T(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$ la energia cinetica del sistema. Se indichiamo con p la pressione, il contributo di tali forze al viriale sarà

$$\widehat{\mathcal{V}}_{\text{pareti}} = - \oint_S p \mathbf{r} \cdot \mathbf{n} \, d\Sigma \quad , \quad (4.14)$$

dove abbiamo indicato con S la parete del recipiente e con \mathbf{n} il versore della normale esterna alla parete stessa. Se la pressione p è costante su tutti i punti della parete, come avviene in assenza di campi esterni, dal teorema della divergenza avremo

$$\widehat{\mathcal{V}}_{\text{pareti}} = -p \int_V \nabla \cdot \mathbf{r} \, d^3r = -3pV \quad , \quad (4.15)$$

dove V è il volume del recipiente.

Nel caso di un gas ideale, potremo trascurare le interazioni fra le molecole sia per quanto concerne il loro contributo al viriale, che per quanto concerne il loro contributo all'energia interna E . Potremo dunque porre

$$\widehat{\mathcal{V}}(q, p) = \widehat{\mathcal{V}}_{\text{pareti}} \quad , \quad E = \widehat{T} \quad (4.16)$$

e dal teorema del viriale otteniamo la ben nota relazione

$$E = \frac{3}{2}pV \quad . \quad (4.17)$$

Il teorema del viriale può essere utilizzato per calcolare le correzioni a questa formula dovute alle interazioni fra le molecole (vedi Problema II.3.). Tuttavia, i metodi descritti nei prossimi paragrafi (medie in fase) risulteranno più semplici ed efficaci.

I.5. Medie temporali e medie in fase.

Il calcolo delle medie temporali per mezzo della formula (3.1) presenta in generale delle difficoltà insormontabili, perchè esso richiede il calcolo della dipendenza di $[q(t), p(t)]$ dal tempo, cioè la risoluzione delle equazioni del moto. Inoltre, in generale, la media temporale può dipendere dalle condizioni iniziali, che sono in gran parte ignote. Queste difficoltà si possono evitare se si tien conto del fatto sperimentale che le proprietà macroscopiche dei sistemi isolati all'equilibrio termodinamico dipendono solo dalla forma della hamiltoniana e dall'energia E . Si noti che la forma della hamiltoniana comprende il numero ed il tipo di particelle, il volume del recipiente, ed in generale tutti i parametri α_k introdotti nel paragrafo precedente.

Potremo dunque supporre che $\widehat{f}(q, p)$, oltre ad essere costante lungo le traiettorie, sia costante sulle superfici ad energia costante, escluso al più un insieme di misura nulla. In altre parole,

$$\widehat{f}(q, p) = \widehat{f}[S_E] \quad (5.1)$$

quasi dappertutto sulla superficie ad energia costante S_E , dove con $\widehat{f}[S_E]$ si intende che \widehat{f} è funzione dei parametri che identificano la superficie ad energia costante S_E . Potremo dunque scrivere:

$$\begin{aligned} \widehat{f}[S_E] \int_{S_E} \frac{d\Sigma}{|\nabla H|} &= \int_{S_E} \widehat{f}(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} = \\ \int_{S_E} \left[\lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt f[q(t), p(t)] \right] \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} &= \\ \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_{S_E} \int_0^\tau dt f[q(t), p(t)] \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} &= \\ \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left\{ \int_{S_E} f[q(t), p(t)] \frac{d\Sigma}{|\nabla H[q(t), p(t)]|} \right\} &= \\ \lim_{\tau \rightarrow +\infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \left[\int_{S_E} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} \right] &= \int_{S_E} f(q, p) \frac{d\Sigma}{|\nabla H(q, p)|} \end{aligned} \quad (5.2)$$

(gli scambi tra integrazioni e passaggi al limite si possono giustificare rigorosamente). Nel penultimo passaggio si è usata la formula (1.13). Si ha dunque

$$\hat{f} = \frac{\int_{S_E} f(q, p) |\nabla H(q, p)|^{-1} d\Sigma}{\int_{S_E} |\nabla H|^{-1} d\Sigma} \quad . \quad (5.3)$$

In molti casi è più comodo scrivere, usando la formula (1.12),

$$\hat{f} = \frac{(d/dE) \int d^n q d^n p f(q, p) \vartheta[E - H(q, p)]}{(d/dE) \int d^n q d^n p \vartheta[E - H(q, p)]} \quad . \quad (5.4)$$

Queste formule permettono di calcolare le medie temporali senza risolvere le equazioni del moto.

I.6. Il problema ergodico.

I risultati del paragrafo precedente sono alla base di tutta la Meccanica Statistica dei sistemi all'equilibrio termico. Essi sono basati sulla ipotesi che la media temporale $\widehat{f}(q, p)$ sia costante e coincida con la media in fase quasi dappertutto sulle superfici ad energia costante. Noi abbiamo accettato questa ipotesi come un risultato sperimentale, ma è evidentemente molto interessante cercare di dedurre quella proprietà dalle leggi del moto. È questo il cosiddetto *problema ergodico*, che di per se stesso costituisce una intera branca della Fisica Matematica moderna e la cui trattazione⁶ va ben oltre gli scopi di queste brevi note; limitiamoci qui ad introdurre alcuni concetti elementari.

Diremo che un insieme A sulla superficie ad energia costante S_E è *invariante* se ogni traiettoria che ha un punto in comune con A è completamente contenuta in A . Diremo che la superficie ad energia costante S_E è *metricamente indecomponibile*, se **non** è possibile suddividerla in due parti misurabili, di misura non nulla ed invarianti.

Se S_E è metricamente indecomponibile, $\widehat{f}(q, p)$ è costante quasi dappertutto su S_E e dunque si può applicare il ragionamento del paragrafo precedente. Infatti, in caso contrario esisterebbe un numero reale c tale che il sottoinsieme A di S_E in cui $\widehat{f}(q, p) > c$ ed il sottoinsieme complementare B in cui $\widehat{f}(q, p) \leq c$ hanno entrambi misura non nulla (essi sono misurabili perchè $\widehat{f}(q, p)$ è integrabile). Ma dalla formula (3.2) segue che A e B sono invarianti e dunque abbiamo contraddetto l'ipotesi che S_E sia metricamente indecomponibile.

Per poche classi di sistemi con un piccolo numero di gradi di libertà si riesce a dimostrare che tutte le superfici ad energia costante sono metricamente indecomponibili⁶. In questi casi abbiamo dunque una spiegazione teorica del fatto che le medie temporali di tutte le funzioni di fase sono costanti quasi ovunque sulla superficie ad energia costante, che

in tale caso sarà chiamata *superficie ergodica*, e non dipendono dai dettagli delle condizioni iniziali.

D'altra parte, non é difficile convincersi che esistono sistemi isolati che sicuramente non hanno questa proprietà e cioè, le medie temporali di alcune funzioni di fase non sono costanti sulle superfici ad energia costante. Questo accade quando esistono altre grandezze che si conservano oltre all'energia totale. Queste grandezze coincidono evidentemente con le loro medie temporali e, non essendo funzioni della hamiltoniana, non sono costanti sulle superfici ad energia costante. Dal ragionamento precedente segue allora che le superfici ad energia costante sono in questo caso metricamente decomponibili. Facciamo due esempi:

- a) un sistema composto di due sottosistemi che non interagiscono tra di loro, per cui si conservano separatamente le energie dei due sottoinsiemi;
- b) un gas contenuto in un recipiente cilindrico a pareti perfettamente lisce, in modo tale che si conserva il momento della quantità di moto rispetto all'asse del cilindro.

Potremo chiamare gli integrali primi di questo tipo, che hanno un evidente significato fisico, *integrali controllabili*, in quanto noi possiamo preparare il sistema in modo tale da fissarne operativamente il valore, oppure misurarli sperimentalmente. Chiameremo invece i rimanenti integrali primi del sistema isolato *integrali liberi* che, tipicamente, non possiedono alcun significato fisico né tantomeno corrispondono a grandezze osservabili e misurabili sperimentalmente. Supponiamo dunque che il nostro sistema meccanico possieda k integrali primi controllabili: se fissiamo il valore di ciascuno di essi nella preparazione del sistema, noi specificheremo nello spazio delle fasi del sistema una certa *varietà ridotta* a $2n - k$ dimensioni, rispetto alla quale noi dovremo considerare le medie temporali delle funzioni di fase che ci interessano. In pratica, per la stragrande maggioranza dei sistemi dinamici studiati nella fisica statistica, il solo integrale primo controllabile é quello dell'energia, cosicché

la varietà ridotta si riduce alla superficie di energia costante. Comunque sia, una volta individuata la superficie ridotta, per dimostrarne la eventuale indecomponibilità metrica bisognerebbe sempre accertarsi che i rimanenti $2n - k - 1$ integrali primi liberi, che il sistema isolato in esame ancora possiede, differiscano da valori costanti sulle superfici ridotte solo in corrispondenza di insiemi di misura nulla di traiettorie. Appare chiaro che, per un sistema macroscopico isolato in cui n è dell'ordine di 10^{23} per mole, un tale programma è improponibile dal punto di vista pratico e non solo. Sappiamo infatti che, nella realtà, la dinamica molecolare è governata dalla meccanica quantistica e, di conseguenza, se anche si riuscisse ad adempiere al programma di cui sopra, la conclusione non sarebbe risolutiva.

Ciò posto, dal punto di vista pratico, risulta evidente che nelle nostre valutazioni non possiamo e non dobbiamo non tenere conto delle particolari proprietà relative ai sistemi dinamici considerati nella meccanica statistica, prima fra tutte quella fondamentale di possedere un numero enorme di gradi di libertà. Inoltre, non abbiamo alcuna ragione stringente per invocare la possibilità di sostituire le medie temporali con le medie in fase *relativamente a tutte le funzioni di fase* $f(p, q)$. In effetti, le funzioni di fase per le quali tale sostituzione è desiderabile sono quelle che corrispondono a grandezze fisiche osservabili e misurabili sperimentalmente.

Nell'ambito della meccanica statistica dei sistemi macroscopici omogenei, bisogna tenere conto del fatto che le funzioni di fase associate alle quantità osservabili fisicamente rilevanti possiedono un andamento particolare, come meglio vedremo nel seguito. *Tali funzioni risultano essere infatti, di regola, approssimativamente costanti sulle superfici ad energia costante.* In altri termini, cioè, esse assumono, su ogni superficie ad energia costante, valori che sono molto vicini ad un particolare valore caratteristico della superficie medesima.

La ragione di ciò discende, da una parte, dalla proprietà peculiare dei sistemi macroscopici omogenei trattati in meccanica statistica e poggia in ultima analisi sul teorema del limite centrale di Laplace, o legge dei grandi numeri – si vedano le Appendici al Cap.III, in particolare l'Appendice C. In effetti, i sistemi macroscopici si possono sempre suddividere in un grande numero di componenti macroscopiche, dette sotto-sistemi, tali che l'energia d'interazione tra i sotto-sistemi risulta trascurabile rispetto alle energie dei sotto-sistemi medesimi. Infatti, a causa del fatto che le forze intermolecolari si manifestano soltanto a cortissime distanze tra le molecole, l'energia di interazione tra i sotto-sistemi, che rappresenta la mutua energia d'interazione fra le molecole dei sotto-sistemi adiacenti, risulterà trascurabile rispetto all'energia cinetica totale delle molecole dei singoli sotto-sistemi e alla loro energia potenziale dovuta alla presenza di campi esterni.

Dall'altra parte, per un sistema macroscopico omogeneo costituito da molecole identiche, gli osservabili fisicamente rilevanti sono descritti da funzioni di fase completamente simmetriche rispetto allo scambio delle coordinate canoniche delle molecole e saranno, di regola, *funzioni additive* cioè somme di funzioni ciascuna dipendente dalle coordinate canoniche di solo una molecola.

Risulta allora evidente, senza bisogno di eseguire calcoli, che per tali funzioni di fase, corrispondenti agli osservabili di un sistema omogeneo con un numero enorme di gradi di libertà, le medie temporali prese lungo quasi tutte le traiettorie del sistema devono essere molto vicine alle corrispondenti medie in fase.

Si noti che abbiamo sempre escluso la possibilità che le condizioni iniziali (q_0, p_0) appartengano a quell'insieme di misura nulla in cui la media temporale $\widehat{f}(q, p)$ può avere un valore anomalo o addirittura non esistere, dato che il teorema di Birkhoff assicura l'esistenza di $\widehat{f}(q, p)$ quasi dappertutto. Nel far questo abbiamo utilizzato l'ipotesi, molto

naturale ma non dimostrabile, che la probabilità che (q_0, p_0) appartenga ad un certo insieme di misura nulla sia nulla. Più in generale, dobbiamo assumere che le possibili condizioni iniziali di un sistema macroscopico, cioè i punti rappresentativi del sistema sulla superficie ad energia costante – o sulla varietà ridotta – siano associabili ad eventi casuali tali che una probabilità molto piccola per un insieme di tali punti corrisponda ad un insieme di misura invariante molto piccola (*continuità assoluta*). È questo il punto cruciale in cui entra in maniera essenziale il concetto di probabilità.

In conclusione, il risultato del paragrafo I.5. si può esprimere dicendo che per un sistema omogeneo isolato, in cui si conserva l'energia, le medie temporali delle funzioni di fase corrispondenti alle osservabili macroscopiche prendono valori molto vicini l'uno all'altro, per la stragrande maggioranza delle traiettorie sulla superficie ad energia costante e, di conseguenza, molto vicini alle corrispondenti medie in fase. Il nostro problema è dunque ridotto al calcolo delle medie in fase.

I.7. Variabili normali e tendenza all'equilibrio termodinamico.

Consideriamo ora una regione \mathcal{S} sulla superficie ergodica S_E e sia $\chi_{\mathcal{S}}(q, p)$ la sua funzione caratteristica che vale uno se (q, p) appartiene ad \mathcal{S} e zero altrimenti. In questo caso la formula (5.3) prende la forma

$$\widehat{\chi}_{\mathcal{S}}(q, p) = \frac{\mu(\mathcal{S})}{\mu(S_E)} \quad , \quad (7.1)$$

dove la misura invariante $\mu(\mathcal{S})$ è definita dalla (1.7).

Questa formula ci dice che, nel corso di un lungo periodo di tempo, la frazione di tempo che il punto rappresentativo passa nella regione \mathcal{S} è proporzionale alla misura invariante di \mathcal{S} .

Supponiamo ora che la grandezza $f(q, p)$ sia molto vicina al suo valor medio $\langle f \rangle$ in una regione \mathcal{S} , la cui misura invariante differisce pochissimo dalla misura invariante dell'intera superficie ergodica. Ne segue che il punto rappresentativo passerà una grandissima parte del tempo nella regione \mathcal{S} e dunque la grandezza $f(q, p)$ acquisterà molto raramente valori notevolmente diversi da $\langle f \rangle$.

Anche se inizialmente il punto rappresentativo sta fuori della regione \mathcal{S} , e dunque $f(q, p)$ differisce notevolmente dal suo valore medio $\langle f \rangle$, dopo un po' di tempo il punto entrerà nella regione \mathcal{S} e ne uscirà molto raramente. La funzione $f(q, p)$ raggiungerà dunque il suo valore di equilibrio e se ne discosterà per fluttuazioni molto piccole o molto rare. Questo è proprio quanto si osserva sperimentalmente.

Si è visto che per spiegare la tendenza all'equilibrio non bastano le ipotesi che permettono di calcolare le medie temporali con la formula (5.3), ma bisogna anche assumere che le grandezze utilizzate per descrivere macroscopicamente il sistema differiscano di poco dal loro valor medio in una regione della superficie ergodica avente misura invariante molto vicina a quella dell'intera superficie. Le variabili che hanno questa proprietà si chiamano

variabili normali. Possiamo anche dire che $f(q, p)$ è normale se si ha

$$\sqrt{\langle (f - \langle f \rangle)^2 \rangle} \ll \langle f \rangle \quad . \quad (7.2)$$

Infatti questa condizione implica che la funzione

$$\varphi(q, p) = (f(q, p) - \langle f \rangle)^2 \quad (7.3)$$

(la stessa che compare nella formula (3.4)) è molto piccola su tutta la superficie ergodica eccettuata una regione di misura molto piccola. Applicando la formula (5.3) alla funzione $\varphi(q, p)$, si vede che dalla (7.2) segue la (3.5).

Il fatto che le grandezze fisicamente interessanti, cioè le osservabili, siano variabili normali è dovuto al grandissimo numero di particelle contenute nei sistemi macroscopici. Per chiarire questo punto conviene considerare un semplice esempio, cioè un gas ideale contenuto in due recipienti comunicanti di egual volume. La grandezza $f(q, p)$ sia uguale al numero $N_1[q(t), p(t)]$ di molecole contenute nel primo recipiente al tempo t . Il numero di molecole nel secondo recipiente sarà ovviamente $N_2[q(t), p(t)] = N - N_1[q(t), p(t)]$.

Se fissiamo in quale recipiente sta ognuna delle N molecole, otteniamo una regione della superficie ergodica la cui misura invariante è $2^{-N} \mu(S_E)$, in quanto ci sono 2^N modi possibili di sistemare N particelle distinguibili in due recipienti. Se consideriamo il caso in cui N_1 molecole stanno nel primo recipiente (senza specificare quali), otteniamo una regione \mathcal{S}_{N_1} di misura invariante

$$\mu(\mathcal{S}_{N_1}) = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} 2^{-N} \mu(S_E) \quad . \quad (7.4)$$

Per l'ipotesi ergodica

$$\hat{N}_1 = \langle N_1 \rangle = \frac{1}{\mu(S_E)} \sum_{N_1=0}^N N_1 \mu(\mathcal{S}_{N_1}) \quad . \quad (7.5)$$

Approssimando i fattoriali con la formula asintotica di Stirling, per $N_1, N \rightarrow \infty$, otteniamo

$$\mu(\mathcal{S}_{N_1}) \approx \mu(S_E) \exp \left\{ -\frac{2\nu^2}{N} \right\} , \quad (7.6)$$

dove

$$\nu \equiv N_1 - \frac{N}{2} .$$

Si vede che \mathcal{S}_{N_1} ha misura massima per $N_1 = N/2$, mentre i soli insiemi con misura apprezzabile sono quelli per i quali lo scarto $|\nu|$ non è molto più grande di \sqrt{N} . Dalla (7.6), con qualche semplice calcolo, si vede che

$$\langle N_1 \rangle \approx \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu \left(\nu + \frac{N}{2} \right) p(\nu) = \frac{N}{2} , \quad (7.7a)$$

$$\Delta N_1 \equiv \sqrt{\langle \nu^2 \rangle} \approx \left[\int_{-\infty}^{+\infty} d\nu \nu^2 p(\nu) \right]^{1/2} = \frac{\sqrt{N}}{2} , \quad (7.7b)$$

dove

$$p(\nu) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \exp \left\{ -\frac{2\nu^2}{N} \right\} , \quad \int_{-\infty}^{+\infty} d\nu p(\nu) = 1 .$$

Dunque, in definitiva, la grandezza $f(q, p) = N_1$ soddisfa la condizione (7.2) per N molto grande, cioè essa è quasi costante su di una regione di misura invariante quasi uguale a $\mu(S_E)$.

Bibliografia

1. A. I. Khinchin (1949): *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York.
2. G.E. Uhlenbeck, G.W. Ford (1963): *Lectures in Statistical Mechanics*, American Mathematical Society, Providence.

3. P. Caldirola, R. Cirelli, G.M. Prosperi (1982): *Introduzione alla Fisica Teorica*, UTET, Torino.
4. K. Huang (1987): *Statistical Mechanics*, Wiley, New York.
5. G. Parisi (1988): *Statistical Field Theory*, Addison–Wesley, Redwood.
6. G. Gallavotti (1995): *Meccanica Statistica*, Quaderni CNR, Firenze.

PROBLEMI

Problema I.1. Si considerino un oscillatore armonico unidimensionale e uno bidimensionale anisotropo. Si mostri che: (i) la lunghezza di una curva ad energia costante E e (ii) l'area di una superficie ad energia costante E differiscono dalle corrispondenti misure invarianti definite dalla (1.7).

Soluzione

(i) Se si esprimono l'energia in unità di $\hbar\omega$, l'area nello spazio delle fasi in unità di \hbar e si definiscono le coordinate canoniche adimensionali

$$p = \dot{x}\sqrt{m/\hbar\omega}, \quad q = x\sqrt{m\omega/\hbar}, \quad \varepsilon = E/\hbar\omega$$

il moto del punto materiale di energia ε avviene lungo la curva chiusa C_ε di equazione

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2} + \frac{q^2}{2} = \varepsilon$$

vale a dire una circonferenza di raggio $\sqrt{2\varepsilon}$. L'area del cerchio da essa delimitato misura $\Omega(\varepsilon) = 2\pi\varepsilon$, mentre la lunghezza della circonferenza risulta pari a $\ell = 2\pi\sqrt{2\varepsilon}$.

Infatti, se scriviamo l'equazione parametrica della semicirconferenza del semipiano $p \geq 0$ nella forma

$$q(t) = t, \quad p(t) = \sqrt{2\varepsilon - t^2}, \quad |t| \leq \sqrt{2\varepsilon}$$

potremo esprimere la lunghezza della circonferenza attraverso l'integrale

$$\begin{aligned} L &= \int d\ell = 4 \int_0^{\sqrt{2\varepsilon}} dt \sqrt{\dot{q}^2 + \dot{p}^2} = 4 \int_0^{\sqrt{2\varepsilon}} dt \sqrt{1 + \frac{t^2}{2\varepsilon - t^2}} \\ &= 4\sqrt{2\varepsilon} \int_0^1 d\tau (1 - \tau^2)^{-1/2} = 2\sqrt{2\varepsilon} \int_0^1 dy y^{-1/2}(1 - y)^{-1/2} \\ &= 2\sqrt{2\varepsilon} B(1/2, 1/2) = 2\pi\sqrt{2\varepsilon} \end{aligned}$$

Per contro, tenendo conto che $|\nabla H(p, q)| = \sqrt{p^2 + q^2}$, la misura invariante della curva ad energia costante risulterà

$$\mu(C_\varepsilon) = \int \frac{d\ell}{|\nabla H(p, q)|} = \frac{L}{\sqrt{2\varepsilon}} = 2\pi \equiv \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}$$

(ii) La funzione di Hamilton dell'oscillatore bidimensionale anisotropo di massa m risulta

$$H(p_x, p_y; x, y) = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_x^2 x^2 + \frac{m}{2} \omega_y^2 y^2$$

Ponendo $\omega := \sqrt{\omega_x \omega_y}$, $\varepsilon = E/\hbar\omega$ e definendo le coordinate canoniche adimensionali

$$p_1 = \dot{x}\sqrt{m/\hbar\omega}, \quad p_2 = \dot{y}\sqrt{m/\hbar\omega}, \quad q_1 = x\sqrt{m\omega/\hbar}, \quad q_2 = y\sqrt{m\omega/\hbar}$$

potremo scrivere l'equazione della superficie ad energia costante nella forma

$$H(p_1, p_2; q_1, q_2) = \frac{1}{2}(p_1^2 + p_2^2) + \frac{1}{2}(\omega_1^2 q_1^2 + \omega_2^2 q_2^2) = \varepsilon$$

dove abbiamo definito $\omega_{1,2} := \omega_{x,y}/\omega$. Quest'ultima risulta essere la superficie di un

iperellissoide degenere di semiassi rispettivamente dati da $\sqrt{2\varepsilon}$, $\sqrt{2\varepsilon}/\omega_1$, $\sqrt{2\varepsilon}/\omega_2$. Il

volume invariante racchiuso dalla superficie ad energia costante ε si può calcolare

ricorrendo alla rappresentazione integrale di Laplace per la distribuzione a gradino di

Heaviside, vale a dire $[c > 0]$

$$\begin{aligned} \Omega(\varepsilon) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \vartheta[\varepsilon - H(p_1, p_2; q_1, q_2)] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \times \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{s\varepsilon - sH(p_1, p_2; q_1, q_2)\} \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{s} \exp\{s\varepsilon\} \times \\ &\quad \times \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \exp\{-sH(p_1, p_2; q_1, q_2)\} \\ &= \frac{(2\pi\varepsilon)^2}{\omega_1 \omega_2} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \frac{ds}{2\pi i} s^{-3} e^s = \frac{8\pi^2 \varepsilon^2}{\omega_1 \omega_2} \end{aligned}$$

La misura invariante della superficie ad energia costante S_ε risulta pertanto data da

$$\mu(S_\varepsilon) = \frac{16\pi^2\varepsilon}{\omega_1\omega_2}$$

D'altro canto, possiamo scrivere l'equazione parametrica della superficie del semi-iperellissoide corrispondente a $p_1 > 0$ nella forma

$$\begin{aligned} p_2 &= u, & q_1 &= v, & q_2 &= w, \\ p_1 &= \sqrt{2\varepsilon - u^2 - \omega_1^2 v^2 - \omega_2^2 w^2} := f(u, v, w; \varepsilon) > 0 \\ u, v, w &\in \mathcal{D}_\varepsilon := \{(u, v, w) \in \mathbf{R}^3 \mid 2\varepsilon - u^2 - \omega_1^2 v^2 - \omega_2^2 w^2 \geq 0\} \end{aligned}$$

Potremo pertanto scrivere l'equazione della superficie ad energia costante S_ε nelle due forme equivalenti

$$\varepsilon - H(p_1, p_2; q_1, q_2) = \frac{1}{2} [p_1 - f(u, v, w; \varepsilon)][p_1 + f(u, v, w; \varepsilon)] = 0$$

Dalle identità evidenti

$$\varepsilon = H[\pm f(u, v, w; \varepsilon), u, v, w]$$

differenziando rispetto a u, v, w risulta rispettivamente

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_2} \pm \frac{\partial H}{\partial p_1} f'_u(u, v, w; \varepsilon) &= 0, \\ \frac{\partial H}{\partial q_1} \pm \frac{\partial H}{\partial p_1} f'_v(u, v, w; \varepsilon) &= 0, \\ \frac{\partial H}{\partial q_2} \pm \frac{\partial H}{\partial p_1} f'_w(u, v, w; \varepsilon) &= 0, \end{aligned}$$

dove naturalmente $f'_u := (\partial f / \partial u)$, $f'_v := (\partial f / \partial v)$, $f'_w := (\partial f / \partial w)$, per cui otteniamo

la relazione seguente valida per tutti i punti di S_ε : cioè

$$\begin{aligned} |\nabla H(p_1, p_2; q_1, q_2)| &= \sqrt{\left(\frac{\partial H}{\partial p_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial p_2}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial H}{\partial q_2}\right)^2} \\ &= |\partial H / \partial p_1| \sqrt{1 + f_u'^2 + f_v'^2 + f_w'^2} \\ &= f(u, v, w; \varepsilon) |\mathbf{N}(u, v, w)| \end{aligned}$$

dove $\mathbf{N}(u, v, w)$ denota la normale alla superficie S_ε nel punto di coordinate locali (u, v, w) . L'area della superficie dell'iperellissoide, cioè la misura di Lebesgue della superficie ad energia costante S_ε , sarà data dalla ben nota espressione

$$\mathcal{A}_\varepsilon = \int_{S_\varepsilon} d\Sigma = \int_{\mathcal{D}_\varepsilon} dudvdw |\mathbf{N}(u, v, w)|$$

Per contro, dalla (1.7) e dalla relazione precedentemente ricavata, potremo scrivere

$$\begin{aligned} \mu(S_\varepsilon) &= \int_{S_\varepsilon} \frac{d\Sigma}{|\nabla H(p_1, p_2; q_1, q_2)|} = \int_{\mathcal{D}_\varepsilon} dudvdw \frac{2|\mathbf{N}(u, v, w)|}{|\nabla H(p_1, u; v, w)|} \\ &= \int_{\mathcal{D}_\varepsilon} dudvdw \frac{2}{f(u, v, w; \varepsilon)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{\mathcal{D}_\varepsilon} dudvdw \times \\ &\times \left\{ \vartheta(p_1) \frac{\delta[p_1 - f(u, v, w; \varepsilon)]}{f(u, v, w; \varepsilon)} + \vartheta(-p_1) \frac{\delta[p_1 + f(u, v, w; \varepsilon)]}{f(u, v, w; \varepsilon)} \right\} \\ &= 2 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \delta[p_1^2 - f^2(p_2, q_1, q_2; \varepsilon)] \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dp_2 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dq_2 \delta[\varepsilon - H(p_1, p_2; q_1, q_2)] \\ &= \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{16\pi^2\varepsilon}{\omega_1\omega_2} \neq \mathcal{A}_\varepsilon \end{aligned}$$

Per mostrare il risultato in generale, per un sistema meccanico con n gradi di libertà, si può ragionare come segue. Consideriamo una partizione dell'unità S_1, S_2, \dots, S_A per la superficie ad energia costante S_ε , tale cioè che $S_\varepsilon = \bigcup_{a=1}^A S_a$, con $S_a \cap S_b$ di misura nulla $\forall a, b = 1, 2, \dots, A$, in modo tale che in ciascuna delle porzioni S_a la funzione di Hamilton risulti continua su tutta S_a , mentre la sua derivata parziale rispetto ad almeno una delle coordinate canoniche risulti continua e diversa da zero su tutta S_a . Indicando con $\mathbf{z}_a = (x_1, x_2, \dots, x_{2n-1}; y)$ le coordinate canoniche di un generico punto $\mathbf{z}_a \in S_a$, assumeremo quindi

$$\frac{\partial H(\mathbf{z}_a)}{\partial y} := H'_y(\mathbf{z}_a) \neq 0, \quad \forall \mathbf{z}_a \in S_a$$

In tali condizioni, l'equazione $H(\mathbf{z}_a) - \varepsilon = 0$ definisce implicitamente una funzione su tutta la porzione S_a

$$y = f_a(x_1, x_2, \dots, x_{2n-1}; \varepsilon), \quad x_1, x_2, \dots, x_{2n-1} \in \mathcal{D}_a$$

le cui derivate parziali si possono calcolare con le formule

$$\frac{\partial f_a}{\partial x_i} = -\frac{\partial H / \partial x_i}{\partial H / \partial y} := -\frac{H'_i}{H'_y}, \quad \forall i = 1, 2, \dots, 2n-1$$

Risulta pertanto

$$|\nabla H(\mathbf{z}_a)| = |H'_y| \sqrt{1 + \sum_{i=1}^{2n-1} \left(\frac{\partial f_a}{\partial x_i}\right)^2} = |H'_y| |\mathbf{N}(x_1, x_2, \dots, x_{2n-1}; \varepsilon)|$$

e di conseguenza

$$\mathcal{A}_a(\varepsilon) = \int_{S_a} d\Sigma = \int_{\mathcal{D}_a} dx_1 dx_2 \cdots dx_{2n-1} |\mathbf{N}(x_1, x_2, \dots, x_{2n-1}; \varepsilon)|$$

mentre

$$\begin{aligned} \mu(S_a) &= \int_{S_a} \frac{d\Sigma}{|\nabla H(\mathbf{z}_a)|} = \int_{\mathcal{D}_a} dx_1 dx_2 \cdots dx_{2n-1} |H'_y|^{-1} \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{\mathcal{D}_a} dx_1 dx_2 \cdots dx_{2n-1} |H'_y|^{-1} \delta(y - f_a) \\ &= \int d\mathbf{z}_a \delta[H'_y(y - f_a)] = \int d\mathbf{z}_a \delta[\varepsilon - H(\mathbf{z}_a)] \\ &= \frac{d\Omega(\varepsilon)}{d\varepsilon}, \quad \forall a = 1, 2, \dots, A. \end{aligned}$$

Problema I.2. Un punto materiale di massa m e peso mg è vincolato a muoversi, senza attrito, su di una semiretta che forma un angolo α con un piano orizzontale (in modo che l'estremo della semiretta sia il suo punto più basso). Quando il punto raggiunge l'estremo della semiretta rimbalza elasticamente (inverte la sua velocità). Sia E la sua energia totale iniziale.

- (i) Si descriva la curva percorsa dal punto rappresentativo nello spazio delle fasi (si indichi con q la distanza del punto dall' estremo della semiretta) e si calcoli l'area Ω racchiusa dalla curva.
- (ii) Si calcoli la media temporale del momento della reazione vincolare (rispetto all'estremo della semiretta) e si discuta il risultato.
- (iii) Si calcoli la variazione dell' energia totale del sistema quando si varia molto lentamente l'angolo α mantenendo fisso l'estremo della semiretta.

Soluzione

- (i) Sia $H(p, q)$ la funzione di Hamilton del sistema

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + mgq \sin \alpha = E . \quad (1)$$

La soluzione generale dell' equazione del moto sarà

$$\begin{cases} q(t) = q_0 + (p_0 t/m) - (1/2)gt^2 \sin \alpha, & q \geq 0, \\ p(t) = p_0 - mgt \sin \alpha, \end{cases} \quad (2)$$

dove $q_0 \equiv q(t=0)$ e $p_0 \equiv p(t=0)$.

Supponendo per semplicitá $p_0 = 0$ e $q_0 = q_{\max} = (E/mg \sin \alpha) \equiv q^*$, le equazioni (2) assumeranno la forma:

$$\begin{cases} q(t) = q^* - (1/2)gt^2 \sin \alpha, \\ p(t) = -mgt \sin \alpha, \end{cases} \quad (3)$$

Dalle (3) otteniamo l'equazione della traiettoria nello spazio delle fasi per $t \leq t^* = \sqrt{2q^*/g \sin \alpha}$:

$$q(p) = q^* \left[1 - \left(\frac{p}{p^*} \right)^2 \right], \quad (4)$$

dove

$$p^* = p(t^*) = -\sqrt{2m^2 q^* g \sin \alpha} < 0 . \quad (5)$$

Se $t^* \leq t \leq 2t^*$ si ha

$$\begin{cases} q(t) &= (p^*/m)(t - t^*) - (1/2)g(t - t^*)^2 \sin \alpha , \\ p(t) &= p^* - mg(t - t^*) \sin \alpha , \end{cases} \quad (6)$$

con

$$\begin{cases} q(2t^*) &= p^*t^*/m - (1/2)g(t^*)^2 \sin \alpha = q^* , \\ p(2t^*) &= p^* - mgt^* \sin \alpha = 0 \quad ; \end{cases}$$

quindi il moto è periodico con periodo $2t^*$ e la traiettoria in fase è rappresentata dalla parabola di equazione:

$$q(p) = q^* - \frac{p^2}{2m^2g \sin \alpha} ; \quad (8)$$

pertanto l'area racchiusa dalla curva nello spazio delle fasi è data da

$$\Omega = \int_{-p^*}^{+p^*} q(p) dp = \frac{4}{3} p^* q^* . \quad (9)$$

(ii) Poichè il sistema ha un solo grado di libertà, la *media temporale* del momento è uguale alla *media in fase* e quindi

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = - \frac{\partial \Omega(E, \alpha)}{\partial \alpha} \left[\frac{\partial \Omega(E, \alpha)}{\partial E} \right]^{-1} , \quad (10)$$

dove

$$\begin{aligned} \Omega(E, \alpha) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_0^{\infty} dq \vartheta \left(E - \frac{p^2}{2m} - mgq \sin \alpha \right) \\ &= 2 \int_0^{q^*} dq \sqrt{2mE \left(1 - \frac{q}{q^*} \right)} = \frac{4E}{3g \sin \alpha} \sqrt{\frac{2E}{m}} , \end{aligned} \quad (11)$$

dove ϑ è la funzione a gradino di Heaviside. Si verifica facilmente che l'ultimo membro della (11) coincide con l'ultimo della (9). Dalle equazioni (10) e (11) otteniamo

$$\left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle = \frac{2}{3} E \cot \alpha . \quad (12)$$

Osserviamo inoltre che, poichè durante il moto $\ddot{\mathbf{r}}$ è sempre diretto lungo la semiretta, si ha $\mathbf{M} + \mathbf{\Phi} = 0$, dove \mathbf{M} è il momento della forza peso rispetto al polo O e $\mathbf{\Phi}$ è il momento

della reazione vincolare; pertanto $\Phi \equiv mgq \cos \alpha \hat{\mathbf{k}}$, cioè $\Phi = (\partial H / \partial \alpha) \hat{\mathbf{k}}$ e, di conseguenza, la sua media temporale è data dall'equazione (12).

(iii) La variazione dell'energia totale del sistema, per α che varia molto lentamente mantenendo fisso l'estremo della semiretta, è data da

$$\Delta E = \int_{\alpha_0}^{\alpha_1} \left\langle \frac{\partial H}{\partial \alpha} \right\rangle d\alpha = \frac{2}{3} E \ln \left(\frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_0} \right). \quad (13)$$

Problema I.3. Un punto di massa m si muove lungo una retta ed è soggetto al potenziale

$$V(q) = \frac{1}{2} c q^2 \quad \text{per } q \leq 0, \\ V(q) = 0 \quad \text{per } q \geq 0.$$

Vi è inoltre una barriera impenetrabile nel punto $q = a > 0$, cioè un altro potenziale che si annulla per $q < a$ e cresce molto rapidamente quando q supera a .

- (i) Si descriva l'orbita del punto rappresentativo nello spazio delle fasi e si calcoli l'area racchiusa dall'orbita.
- (ii) Si calcoli la media temporale della forza esercitata dalla barriera sul punto materiale.

Soluzione

- (i) Sia $H(p, q)$ la funzione di Hamilton del sistema con

$$H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + \frac{c}{2} q^2 \vartheta(-q) + \eta(q - a) = E \quad (1)$$

dove ϑ è la funzione a gradino mentre

$$\eta(q - a) = 0 \quad \text{per } q \leq a, \\ \eta(q - a) = \infty \quad \text{per } q \rightarrow a^+.$$

Il moto della massa m sarà pertanto confinato sulla semiretta $q \leq a$. Per $q \leq 0$ l'equazione del moto sarà

$$\ddot{q} = - \left(\frac{c}{m} \right) q. \quad (2)$$

Poste le condizioni iniziali $q(0) = 0$ e $\dot{q}(0) = -v$, le equazioni orarie, per $0 \leq t \leq \pi/\omega$ con $\omega^2 = c/m$, sono

$$\begin{cases} q(t) &= -(v/\omega) \sin \omega t \ , \\ p(t) &= -mv \cos \omega t \end{cases} \quad (3)$$

e, per $0 \leq q \leq a$,

$$\begin{cases} q(t) &= v [t - (\pi/\omega)] \ , \\ p(t) &= mv \end{cases} \quad \text{con } (\pi/\omega) \leq t \leq (a/v) ; \quad (4)$$

$$\begin{cases} q(t) &= a - v [t - (a/v)] \\ p(t) &= -mv \end{cases} \quad \text{con } (a/v) \leq t \leq (2a/v) . \quad (5)$$

Dalle equazioni (5) otteniamo $q(t = 2a/v) = 0$ e $p(t = 2a/v) = -mv$, da cui si evince che il moto è periodico con periodo $T = 2a/v$. La traiettoria nello spazio delle fasi può essere facilmente determinata osservando che per $q < 0$ si ha

$$\begin{aligned} \left(\frac{\omega q}{v}\right)^2 + \left(\frac{p}{mv}\right)^2 &= 1 \\ q(p) &= -\sqrt{\left(\frac{v}{\omega}\right)^2 - \left(\frac{p}{m\omega}\right)^2} \end{aligned} \quad (6)$$

mentre per $0 \leq q \leq a$

$$|p| = mv . \quad (7)$$

Da quanto sopra esposto, segue che l' area racchiusa dalla traiettoria nello spazio delle fasi è data da

$$\Omega = \int_{-mv}^{+mv} |q(p)| dp + 2mva = \left(\frac{m\pi}{2\omega}\right) v^2 + 2mva . \quad (8)$$

(ii) Dall' equazione (1) si ottiene la forza totale esercitata sul punto

$$\begin{aligned} F_{\text{tot}} &= -cq\vartheta(-q) - \frac{\partial}{\partial q}\eta(q - a) \\ &= -cq\vartheta(-q) + \frac{\partial}{\partial a}\eta(q - a) \\ &= -cq\vartheta(-q) + \frac{\partial H}{\partial a} \end{aligned} \quad (9)$$

dove il secondo termine al secondo membro è dovuto alla presenza della barriera. Essendo il sistema unidimensionale, le medie temporali delle osservabili coincidono con le medie in

fase. Pertanto, il valor medio della forza esercitata dalla barriera in funzione dell' energia E del punto sarà dato da

$$\begin{aligned}
\langle F \rangle &= \left\langle \frac{\partial H}{\partial a} \right\rangle = \frac{(\partial/\partial E) \int dq dp (\partial H/\partial a) \vartheta(E-H)}{(\partial/\partial E) \int dq dp \vartheta(E-H)} \\
&= - \frac{(\partial/\partial E)(\partial/\partial a) \int dq dp \chi(E-H)}{(\partial/\partial E) \int dq dp \vartheta(E-H)} \\
&= - \frac{(\partial/\partial a) \int dq dp \vartheta(E-H)}{(\partial/\partial E) \int dq dp \vartheta(E-H)} \\
&= - \frac{\partial \Omega(E, a)}{\partial a} \left[\frac{\partial \Omega(E, a)}{\partial E} \right]^{-1},
\end{aligned} \tag{10}$$

dove $\chi(x) = 0$ per $x \leq 0$ e $\chi(x) = x$ per $x \geq 0$, in modo che $\vartheta(x) = (d/dx)\chi(x)$ nel senso delle distribuzioni, mentre $\Omega(E, a)$ è il volume racchiuso dalla superficie ergodica

$$\begin{aligned}
\Omega(E, a) &= \\
&\int_{-\infty}^{+\infty} dp \int_{-\infty}^{+\infty} dq \vartheta \left[E - \frac{p^2}{2m} - \frac{c}{2} q^2 \vartheta(-q) - \eta(q-a) \right] \\
&= 2\sqrt{2m} \int_{-\infty}^{+\infty} dq \sqrt{E - \frac{c}{2} q^2 \vartheta(-q) - \eta(q-a)} \\
&= 2\sqrt{2m} \left[\int_{-v/\omega}^0 dq \sqrt{E - \frac{m}{2} \omega^2 q^2} + \int_0^a dq \sqrt{E} \right] \\
&= 2a\sqrt{2mE} + \pi E/\omega.
\end{aligned} \tag{11}$$

È immediato osservare che l' equazione (11) è in accordo con quanto già ottenuto nella (8). Dalle equazioni (10) e (11) otteniamo che il valor medio della forza esercitata dalla barriera sul punto è

$$\langle F \rangle = - \frac{4m\omega E}{2ma\omega + \pi\sqrt{2mE}}. \tag{12}$$

Problema I.4. Una particella di massa m si muove entro due recipienti comunicanti a pareti impenetrabili di volume rispettivamente A_1 ed A_2 . Gli urti della particella sulle pareti sono elastici. Oltre alla forza esercitata dalle pareti, agisce sulla particella una altra forza di potenziale $V(\mathbf{r})$, che vale rispettivamente V_1 e V_2 (costanti) all' interno dei

due recipienti. Si indichi con t_1 il tempo trascorso dalla particella nel primo recipiente durante un intervallo di tempo t molto lungo e si calcoli il rapporto $\langle t_1/t \rangle$ supponendo che tale rapporto dipenda dall' energia totale E della particella. (*Osservazione:* il rapporto $\langle t_1/t \rangle$ può anche essere interpretato come la probabilità di trovare la particella nel primo recipiente).

Soluzione

La funzione di Hamilton del sistema è

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \equiv E \quad (1)$$

dove $V(\mathbf{r})$ assumerà i valori V_1 e V_2 costanti se la particella si trova nel primo recipiente di volume A_1 o nel secondo di volume A_2 rispettivamente.

Indichiamo con $\chi_1(\mathbf{r})$ la funzione caratteristica della particella relativa al recipiente di volume A_1 ; in altre parole si avrà $\chi_1(\mathbf{r}) = 1$ se $\mathbf{r} \in A_1$ e $\chi_1(\mathbf{r}) = 0$ altrove. La probabilità di trovare la particella nel primo recipiente sarà quindi

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{t_1}{t} \right\rangle &= \langle \chi_1(\mathbf{r}) \rangle = \frac{(\partial/\partial E) \int_{A_1} d^3r d^3p \vartheta(E - H)}{(\partial/\partial E) \int_{A_1+A_2} d^3r d^3p \vartheta(E - H)} \\ &= \frac{(\partial/\partial E)\Omega_1(E)}{(\partial/\partial E)\Omega(E)} \end{aligned} \quad (2)$$

dove

$$\begin{aligned} \Omega(E) &= \int_{A_1} d^3r d^3p \vartheta \left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V_1 \right) \\ &+ \int_{A_2} d^3r d^3p \vartheta \left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V_2 \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi(2m)^{3/2} \left[A_1 (E - V_1)^{3/2} + A_2 (E - V_2)^{3/2} \right] \end{aligned} \quad (3)$$

mentre

$$\begin{aligned} \Omega_1(E) &= \int_{A_1} d^3r d^3p \vartheta \left(E - \frac{\mathbf{p}^2}{2m} - V_1 \right) \\ &= \frac{4}{3}\pi(2m)^{3/2} A_1 (E - V_1)^{3/2} . \end{aligned} \quad (4)$$

Dalle equazioni (3)-(4), derivando rispetto ad E , otteniamo la probabilità di trovare la particella nel recipiente di volume A_1

$$\left\langle \frac{t_1}{t} \right\rangle = \frac{A_1 \sqrt{E - V_1}}{A_1 \sqrt{E - V_1} + A_2 \sqrt{E - V_2}}. \quad (5)$$

ESERCIZI

Esercizio I.1. Un punto di massa m si muove senza attrito su di una retta ed è sottoposto alla forza

$$F(q) = -k(q - a) \quad \text{per } q \geq a$$

$$F(q) = 0 \quad \text{per } |q| \leq a$$

$$F(q) = -k(q + a) \quad \text{per } q \leq -a ,$$

dove q è la coordinata del punto e $k > 0$. Determinare la traiettoria del punto rappresentativo nello spazio delle fasi e l'area racchiusa da questa traiettoria in funzione dell'energia totale E . Utilizzando i metodi della meccanica statistica, calcolare la media temporale della forza e quella dell'energia cinetica. Discutere i due casi particolari in cui $a = 0$ oppure a molto grande.

Esercizio I.2. Un punto di massa m e di peso mg si muove lungo una retta verticale rimbalzando elasticamente su due piani posti rispettivamente ad altezza z_1 e z_2 . Sia E la energia totale del punto. Si descriva la traiettoria del punto rappresentativo nello spazio delle fasi e si determini l'area da essa racchiusa. Si determinino inoltre il valor medio nel tempo della forza esercitata dal punto su ognuno dei due piani orizzontali e il valor medio della energia cinetica e dell'energia potenziale.

Ellissoide. Si consideri la superficie dell'ellissoide \mathcal{S}_λ definito da

$$\mathcal{S}_\lambda := \{ \mathbf{z} = (x_1, x_2, x_3) \in \mathbf{R}^3 \mid (x_1/a_1)^2 + (x_2/a_2)^2 + (x_3/a_3)^2 = 1 \}$$

dove $a_1 > 0$, $a_2 > 0$, $a_3 > 0$ indicano le lunghezze dei tre semiassi. La superficie del semiellissoide del semispazio $x_3 \geq 0$ é descritta dall'equazione

$$x_3 = \sqrt{a_3^2 - e_1^2 x_1^2 - e_2^2 x_2^2}$$

$$(x_1/a_1)^2 + (x_2/a_2)^2 \leq 1$$

$$e_i := a_3/a_i < 0, \quad i = 1, 2$$

Risulta conveniente introdurre il sistema di coordinate

$$y_i := e_i x_i, \quad y_3 = x_3, \quad \left| \frac{\partial(y_1, y_2, y_3)}{\partial(x_1, x_2, x_3)} \right| = e_1 e_2 = \frac{a_3^2}{a_1 a_2}$$

In tale sistema di coordinate l'equazione del semiellissoide diviene

$$y_3 = \sqrt{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}, \quad y_1^2 + y_2^2 \leq a_3^2, \quad y_3 \geq 0$$

Le componenti della normale risultano

$$\mathbf{N} = \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial x_1} \wedge \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial x_2} = e_1 \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial y_1} \wedge \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial y_2} e_2$$

dove

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial x_1} &= \left(1, 0, \frac{\partial x_3}{\partial x_1} \right) = \left(1, 0, \frac{\partial y_3}{\partial y_1} e_1 \right) = \left(1, 0, \frac{-y_1 e_1}{\sqrt{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}} \right) \\ \frac{\partial \mathbf{z}}{\partial x_2} &= \left(1, 0, \frac{\partial x_3}{\partial x_2} \right) = \left(1, 0, \frac{\partial y_3}{\partial y_2} e_2 \right) = \left(1, 0, \frac{-y_2 e_2}{\sqrt{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}} \right) \\ \mathbf{N} &= \left(\frac{y_2 e_2}{\sqrt{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}}, \frac{y_1 e_1}{\sqrt{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}}, 1 \right) \end{aligned}$$

e pertanto

$$|\mathbf{N}| = \sqrt{\frac{a_3^2 + y_2^2(e_2^2 - 1) + y_1^2(e_1^2 - 1)}{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}}$$

Posto $\mathcal{X} = \{(x_1, x_2) \in \mathbf{R}^2 \mid (x_1/a_1)^2 + (x_2/a_2)^2 \leq 1\}$ e $\mathcal{Y} = \{(y_1, y_2) \in \mathbf{R}^2 \mid y_1^2 + y_2^2 \leq a_3^2\}$

la misura della superficie dell'ellissoide sarà pertanto

$$\begin{aligned}\mu(\mathcal{S}_a) &= 2 \iint_{\mathcal{X}} dx_1 dx_2 |\mathbf{N}(x_1, x_2)| \\ &= \frac{2a_1 a_2}{a_3^2} \iint_{\mathcal{Y}} dy_1 dy_2 |\mathbf{N}(y_1, y_2)| \\ &= \frac{2a_1 a_2}{a_3^2} \iint_{\mathcal{Y}} dy_1 dy_2 \sqrt{\frac{a_3^2 + y_2^2(e_2^2 - 1) + y_1^2(e_1^2 - 1)}{a_3^2 - y_1^2 - y_2^2}}\end{aligned}$$

Passando a coordinate polari piane

$$y_1 = \rho \cos \varphi, \quad y_2 = \rho \sin \varphi, \quad 0 \leq \rho \leq a_3, \quad 0 \leq \varphi \leq 2\pi$$

otteniamo

$$\begin{aligned}\mu(\mathcal{S}_a) &= \frac{8a_1 a_2}{a_3^2} \int_0^{a_3} \rho d\rho \int_0^{\pi/2} d\phi \sqrt{\frac{a_3^2 + \rho^2(e_2^2 - 1) \sin^2 \varphi + \rho^2(e_1^2 - 1) \cos^2 \varphi}{a_3^2 - \rho^2}} \\ &= 8a_1 a_2 \int_0^1 \frac{\varrho d\varrho}{\sqrt{1 - \varrho^2}} \int_0^{\pi/2} d\phi \sqrt{1 + \varrho^2(e_2^2 - 1) \sin^2 \varphi + \varrho^2(e_1^2 - 1) \cos^2 \varphi}\end{aligned}$$

Ponendo $t = \sin^2 \varphi$, $q = \rho^2$ ricaviamo

$$\mu(\mathcal{S}_a) = 2a_1 a_2 \int_0^1 \frac{dq}{\sqrt{1 - q}} \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{t(1 - t)}} \sqrt{1 + q(e_2^2 - 1)t + q(e_1^2 - 1)(1 - t)}$$

da cui finalmente, ponendo

$$z(q) := \frac{q(e_1^2 - e_2^2)}{1 - q(1 - e_1^2)}$$

si arriva all'espressione

$$\begin{aligned}\mu(\mathcal{S}_a) &= 2a_1 a_2 \int_0^1 dq \sqrt{\frac{1 - q(1 - e_1^2)}{1 - q}} \int_0^1 dt t^{-1/2} (1 - t)^{-1/2} (1 - zt)^{1/2} \\ &= 2\pi a_1 a_2 \int_0^1 dq F(1/2, -1/2; 1; z(q)) \sqrt{\frac{1 - q(1 - e_1^2)}{1 - q}}\end{aligned}$$

(i) Ellissoide di rotazione: $a_1 = a_2 = a$, $e_1 = e_2 = e = a/a_3$, $z(q) \equiv 0$

$$\begin{aligned}\mu(\mathcal{S}_a) &= 2\pi a^2 \int_0^1 dq \sqrt{\frac{1 - q(1 - e^2)}{1 - q}} \\ &= 4\pi a^2 F\left(1, -\frac{1}{2}; \frac{3}{2}; 1 - e^2\right)\end{aligned}$$