

Termodinamica di sistemi non-additivi

Candidato: Alessandro Masini* Relatore: Lapo Casetti†

5 aprile 2017

In genere un sistema macroscopico ammette due diversi tipi di descrizione: la prima di tipo termodinamico, che coinvolge solo grandezze macroscopiche, la seconda di tipo statistico, dove le grandezze macroscopiche sono ricavate a partire da una descrizione probabilistica a livello microscopico. Questo secondo tipo di descrizione è più generale e si applica ad un numero maggiore di sistemi rispetto alla formulazione termodinamica. Risulta naturale allora chiedersi quali sistemi ammettano una descrizione termodinamica e sotto quali condizioni sia effettivamente possibile passare da una descrizione all'altra. In generale si vede che sono necessarie due condizioni: l'estensività dell'energia e la concavità dell'entropia del sistema come funzione dell'energia. Entrambe sono garantite per sistemi additivi; per questi, quindi, esiste sempre un limite termodinamico. Al contrario quando si perde l'additività questo non è più garantito, si potrebbe infatti avere una non concavità dell'entropia e questo porterebbe ad una inequivalenza tra insiemi statistici. A livello pratico questo significa che il comportamento all'equilibrio del sistema dipende da come tale equilibrio viene raggiunto, ovvero dalle condizioni fisiche in cui si trova il sistema. Questo è incompatibile con la usuale descrizione termodinamica, che vuole che lo stato di equilibrio del sistema non dipenda in alcun modo dalla storia precedente del sistema stesso.

Dato che la termodinamica usuale non vale per i sistemi non-additivi, ci si può chiedere se per tali sistemi sia comunque possibile una descrizione di tipo termodinamico, cioè che coinvolga solo grandezze macroscopiche, oppure se l'unica descrizione possibile sia quella statistica. Lo scopo del presente lavoro di tesi è far vedere come sia effettivamente possibile costruire un formalismo termodinamico più generale, che tiene conto della non-additività del sistema, a patto di introdurre una nuova quantità, detta *energia di replica*, che quantifica la non-additività del sistema. Si vede poi come questa grandezza sia strettamente legata ad un particolare insieme statistico, l'*insieme completamente aperto*, che corrisponde alla situazione in cui il sistema in esame può scambiare energia, lavoro e materia con l'ambiente esterno. In genere tale insieme viene completamente trascurato, per via del fatto che un sistema additivo non ammette stati di equilibrio in condizioni di "totale apertura", ma si vede che non è così per sistemi non-additivi.

Per fare questo si presenta un esempio, costituito da un modello di Thirring opportunamente modificato. Risolvendo il modello si è visto che questo presenta effettivamente delle configurazioni stabili nell'insieme completamente aperto. Si confrontano poi i risultati con quelli che si trovano analizzando lo stesso modello nell'insieme canonico: da questo confronto si osserva che lo spazio dei parametri che corrispondono alle possibili configurazioni di equilibrio è più ampio quando il sistema è vincolato fissando volume e numero di particelle. Si definiscono infine delle funzioni di risposta legate al sistema e si vede che, mentre nell'insieme completamente aperto queste sono sempre positive, nell'insieme canonico possono assumere anche valori negativi, cosa che indica una non equivalenza tra i due insiemi.

*email: alessandro.masini2@stud.unifi.it

†email: casetti@fi.infn.it