

Estensività e convessità

L. P.

31 Marzo 2012

1 Estensività e convessità in r e $r + 1$ variabili

Consideriamo una funzione estensiva F delle variabili estensive (X_0, X_1, \dots, X_r) . Vogliamo mostrare che se F è convessa come funzione delle variabili (X_1, \dots, X_r) , lo è anche in funzione di *tutte* le variabili (X_0, \dots, X_r) . Ci poniamo nel caso semplice in cui la F è ovunque derivabile due volte, per cui la convessità è equivalente alla proprietà che in ogni punto l'hessiano $(\partial^2 F / \partial X_i \partial X_j)$ sia semidefinito positivo.

Data l'estensività di F , essa soddisfa l'equazione di Eulero

$$\sum_{i=0}^r X_i \frac{\partial F}{\partial X_i} = F. \quad (1)$$

Prendendo la derivata di questa equazione rispetto a X_0 , otteniamo

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X_0^2} = - \sum_{i=1}^r \frac{X_i}{X_0} \frac{\partial^2 F}{\partial X_0 \partial X_i}. \quad (2)$$

Prendendo la derivata della (1) rispetto a X_i ($i = 1, \dots, r$), otteniamo

$$\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_0} = - \sum_{j=1}^r \frac{X_j}{X_0} \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j}. \quad (3)$$

Sia adesso $\xi = (\xi_0, \xi_1, \dots, \xi_r)$ un vettore arbitrario non nullo. Si ha allora

$$\begin{aligned} \sum_{i,j=0}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \xi_i \xi_j &= \frac{\partial^2 F}{\partial X_0^2} \xi_0^2 + 2 \sum_{i=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_0} \xi_i \xi_0 + \sum_{i,j=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \xi_i \xi_j \\ &= \sum_{i,j=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \left(\frac{\xi_0 X_i}{X_0} \right) \left(\frac{\xi_0 X_j}{X_0} \right) - 2 \sum_{i,j=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \xi_i \left(\frac{\xi_0 X_j}{X_0} \right) \\ &\quad + \sum_{i,j=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \xi_i \xi_j \\ &= \sum_{i,j=1}^r \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \left(\xi_i - \frac{\xi_0 X_i}{X_0} \right) \left(\xi_i - \frac{\xi_0 X_j}{X_0} \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Nel caso generale (in cui la F non è necessariamente derivabile due volte) si può procedere per assurdo. Per semplificare la notazione, supponiamo che ci siano solo due variabili estensive,

X_0 e X_1 , e supponiamo che esistano due coppie di valori di queste variabili, $(X_0^{(1)}, X_1^{(1)})$ e $(X_0^{(2)}, X_1^{(2)})$ e un numero α compreso fra 0 e 1, tali che si abbia

$$F\left((1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}, (1-\alpha)X_1^{(1)} + \alpha X_1^{(2)}\right) > (1-\alpha)F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(1)}\right) + \alpha F\left(X_0^{(2)}, X_1^{(2)}\right). \quad (5)$$

Mostriamo allora che esiste un valore $X_1^{(3)}$ e un numero β compreso fra 0 e 1, per cui vale

$$F\left(X_0^{(1)}, (1-\beta)X_1^{(1)} + \beta X_1^{(3)}\right) > (1-\beta)F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(1)}\right) + \beta F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(3)}\right). \quad (6)$$

Questo contraddirebbe l'ipotesi che $S(X_0, X_1)$ sia convessa nella sua dipendenza da X_1 .

Dalla (5) e dall'estensività otteniamo

$$\begin{aligned} & F\left((1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}, (1-\alpha)X_1^{(1)} + \alpha X_1^{(2)}\right) \\ &= \frac{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}}{X_0^{(1)}} F\left(X_0^{(1)}, \frac{(1-\alpha)X_1^{(1)} + \alpha X_1^{(2)}}{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}} X_0^{(1)}\right) \\ &> (1-\alpha)F\left(X_0^{(1)}, X_0^{(1)}\right) + \alpha \frac{X_0^{(2)}}{X_0^{(1)}} F\left(X_0, X_1^{(2)} \frac{X_0^{(1)}}{X_0^{(2)}}\right). \end{aligned} \quad (7)$$

Moltiplicando ambo i membri di questa uguaglianza per $X_0^{(1)} / ((1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)})$ (un fattore che dobbiamo supporre positivo), otteniamo

$$\begin{aligned} & F\left(X_0^{(1)}, \frac{(1-\alpha)X_1^{(1)} + \alpha X_1^{(2)}}{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}} X_0^{(1)}\right) \\ &> \frac{(1-\alpha)X_0^{(1)}}{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}} F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(1)}\right) + \frac{\alpha X_0^{(2)}}{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}} F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(2)} \frac{X_0^{(1)}}{X_0^{(2)}}\right). \end{aligned}$$

Poniamo

$$X_1^{(3)} = X_1^{(2)} \frac{X_0^{(1)}}{X_0^{(2)}}; \quad (8)$$

$$\beta = \frac{\alpha X_0^{(2)}}{(1-\alpha)X_0^{(1)} + \alpha X_0^{(2)}}. \quad (9)$$

Allora l'espressione a secondo membro della disuguaglianza precedente diventa

$$(1-\beta)F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(1)}\right) + \beta F\left(X_0^{(1)}, X_1^{(3)}\right),$$

mentre il primo membro diventa

$$F\left(X_0^{(1)}, (1-\beta)X_1^{(1)} + \beta X_1^{(3)}\right).$$

Otteniamo così una contraddizione con l'ipotesi che $F(X_0, X_1)$ sia convessa nel secondo argomento.

2 Il principio variazionale e l'estensività dell'entropia ne implicano la concavità

In questo paragrafo, seguendo Galgani e Scotti [1], mostriamo che il principio variazionale dell'entropia (che implica che l'entropia dello stato di equilibrio è maggiore di quella di un qualunque altro stato virtuale), insieme con l'estensività, implica che la funzione $S(X_0, \dots, X_r)$ ha la concavità rivolta verso il basso: cioè che, date due $r+1$ -ple qualunque $X^{(1)} = (X_0^{(1)}, \dots, X_r^{(1)})$ e $X^{(2)} = (X_0^{(2)}, \dots, X_r^{(2)})$ e un numero α compreso fra 0 e 1, si ha

$$S\left((1-\alpha)X^{(1)} + \alpha X^{(2)}\right) \geq (1-\alpha)S\left(X^{(1)}\right) + \alpha S\left(X^{(2)}\right). \quad (10)$$

Consideriamo quindi due sistemi della stessa composizione, uno nello stato identificato da $(1-\alpha)X^{(1)} = \left((1-\alpha)X_0^{(1)}, \dots, (1-\alpha)X_r^{(1)}\right)$ e l'altro nello stato identificato da $\alpha X^{(2)} = \left(\alpha X_0^{(2)}, \dots, \alpha X_r^{(2)}\right)$, con $0 \leq \alpha \leq 1$. I sistemi vengono messi a contatto, in modo da costituire un solo sistema, in cui le osservabili termodinamiche estensive hanno i valori $(1-\alpha)X^{(1)} + \alpha X^{(2)}$. L'entropia associata allo stato d'equilibrio di questo sistema è sicuramente non inferiore a quella dello stato iniziale:

$$S\left((1-\alpha)X^{(1)} + \alpha X^{(2)}\right) \geq S\left((1-\alpha)X^{(1)}\right) + S\left(\alpha X^{(2)}\right). \quad (11)$$

D'altra parte, per l'estensività dell'entropia, si ha

$$S\left((1-\alpha)X^{(1)}\right) = (1-\alpha)S\left(X^{(1)}\right); \quad S\left(\alpha X^{(2)}\right) = \alpha S\left(X^{(2)}\right). \quad (12)$$

Sostituendo nella (11) otteniamo la (10).

References

- [1] L. Galgani e A. Scotti, Remarks on the convexity of thermodynamical functions, *Physica* **40** (1968) 150–152.