Estensività e convessità

L. P.

31 Marzo 2012

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

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

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

$$\sum_{i=0}^{r} X_i \frac{\partial S}{\partial X_i} = S. \tag{1}$$

Prendendo la derivata di questa equazione rispetto a X_0, otteniamo

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_0^2} = -\sum_{i=1}^{r} \frac{X_i}{X_0} \frac{\partial^2 S}{\partial X_0\, \partial X_i}. \tag{2}$$

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

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_i\, \partial X_0} = -\sum_{j=1}^{r} \frac{X_j}{X_0} \frac{\partial^2 S}{\partial X_i\, \partial X_j}. \tag{3}$$

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

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

Nel caso generale (in cui la S 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

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

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

$$S(X_0^{(1)}, (1-\beta)X_1^{(1)} + \beta X_1^{(3)}) < (1-\beta)S(X_0^{(1)}, X_1^{(1)}) + \beta S(X_0^{(1)}, X_1^{(3)}). \quad (6)$$

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

Dalla (5) e dall'estensività otteniamo

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

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

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

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

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

mentre il primo membro diventa

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

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

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

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 $S(X_0, \ldots, X_r)$ ha la concavità rivolta verso il basso: cioè che, date due $r+1$-ple qualunque $X^{(1)} = (X_0^{(1)}, \ldots, X_r^{(1)})$ e $X^{(2)} = (X_0^{(2)}, \ldots, X_r^{(2)})$ e un numero α compreso fra 0 e 1, si ha

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

Consideriamo quindi due sistemi della stessa composizione, uno nello stato identificato da $(1-\alpha)X^{(1)} = \left((1-\alpha)X_0^{(1)}, \ldots, (1-\alpha)X_r^{(1)}\right)$ e l'altro nello stato identificato da $\alpha X^{(2)} = \left(\alpha X_0^{(1)}, \ldots, \alpha X_r^{(1)}\right)$, 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:

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

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

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

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.