
Sull'integrabilità della termodinamica dell'equilibrio

When any phenomenon can be described as an example of some general principle which is applicable to other phenomena, that phenomenon is said to be explained

J.C. Maxwell

Antonio Moro

*Department of Mathematics, Physics and Electrical Engineering
Northumbria University Newcastle, UK*

In memoria di Giulio Soliani

Volendolo ricercare, per quanto in modo aneddótico, il primo legame tra integrabilità e termodinamica si è stretto in modo accidentale e forse subconscio all'incontro tra due personalità il cui ricordo la storia ha consegnato a due aree della fisica e della matematica distinte tra loro, la termodinamica da un lato e la teoria delle onde nonlineari dall'altro.

La prima di queste personalità, più nota, padre fondatore della teoria delle transizioni di fase e consacrato nel 1910 dal premio Nobel, Johannes Diederik van der Waals (1837-1923); la seconda, suo discepolo, fisico e matematico, Diederik Korteweg (1848-1941), pioniere della teoria della catastrofi ante litteram [1], scopritore nel 1895, insieme al suo studente di dottorato Gustav de Vries, della celebre equazione KdV. Si tratta del

più noto esempio di equazione solitonica, che descrive la propagazione di onde superficiali in un canale rettilineo d'acqua bassa. Tuttavia questa equazione fu riconosciuta nella sua importanza soltanto 24 anni dopo la scomparsa di Kortweg grazie ad un lavoro seminale e pionieristico di Norman Zabuski e Martin Kruskal [2]. In quest'ultimo, gli autori studiando con l'ausilio dei primi calcolatori elettronici - sarebbero da considerarsi se non pionieri comunque avanguardisti anche in questo - le proprietà di certe soluzioni che descrivono la propagazione di onde solitarie si accorsero che alcune di queste, di forma e dimensioni specifiche, interagiscono mutualmente mantenendo la loro identità, cioè forma e dimensioni, a seguito dell'interazione, così come due biglie quando si scontrano sul piano del tavolo. Proprietà che si percepisce immediatamente come eccezionale se si fa l'esercizio di seguire con l'occhio due onde distanti sulla superficie del mare e provare a identificarle dopo essersi scontrate. Tipicamente, l'interazione tra due on-

de qualunque ha un andamento (*pattern*) a vista pressochè caotico, generando numerose onde e perturbazioni di frequenze e ampiezze diverse (*radiazione*). Le onde solitarie scoperte da Zabuski e Kruskal, che si comportano come se fossero particelle elementari, rigide ed indivisibili (almeno se non accelerate troppo) alla stregua dei *protoni, elettroni, neutroni*, furono denominate appunto *solitoni*. L'importanza e il successo dell'equazione KdV fu essenzialmente sancita dalla storia successiva, dimostrando da un lato di non rappresentare un caso isolato e neppure una mera curiosità matematica, in quanto esempio paradigmatico di una grande famiglia di equazioni nonlineari - molto spesso denominate, assecondando un gusto tipicamente anglosassone, con misteriosi acronimi, NLS, KP, DS, AKNS, i quali nascondono nella maggior parte dei casi i nomi dei loro scopritori o inventori o di coloro che per primi le han risolte [3]. L'esistenza di soluzioni solitoniche rappresenta la proprietà principale di queste equazioni. I solitoni sono oggetti talmente fondamentali da poter essere agevolmente calate dall'iperuranio matematico nella realtà quotidiana o quasi, nella loro imperfetta ma convincente realizzazione come impulsi luminosi in fibra ottica [4, 5], speciali perturbazioni in superfluidi e superconduttori e nei cosiddetti condensati di Bose-Einstein [6]. Sono inoltre correnti gli sforzi degli studiosi di riconoscere il meccanismo di formazione di solitoni nell'occorrenza di alcuni fenomeni rari ed estremi come gli tsunami o le cosiddette *rogue waves*, espressione suscettibile di diverse interpretazioni potendosi tradurre come onde *isolate*, nel senso di eventi rari, o onde *canaglia* con riferimento alla loro pericolosità e pertanto temute da transatlantici e piattaforme petrolifere in oceano [7, 8].

La storia dei solitoni, delle loro equazioni e della loro importanza nella fisica e nella matematica della seconda metà del XX secolo si articola tra la scoperta di nuove equazioni, nuove soluzioni, impensabili applicazioni, dalla fisica nucleare alla struttura del DNA, e inaspettate delusioni, in una frenetica logica di competizione e collaborazione tra blocco occidentale e orientale, politicamente contrapposti e scientificamente sovrapposti. In questo contesto si può riconoscere all'accademia italiana un importante ruolo allo stesso tempo centrale e trasversale. In questo

clima, scosso dalla diaspora degli scienziati sovietici e all'inevitabile alternanza di alti, legati alla scoperta di nuove applicazioni dei solitoni a più diversi ambiti della fisica, e bassi dovuti alla formalizzazione, talvolta eccessiva ed ermetica di alcuni capiscuola, un ruolo chiave è stato svolto dalla scuola italiana di fisica matematica e fisica teorica, in particolare dalla scuola storica dell'Università del Salento - già Università di Lecce. Grazie al fondamentale contributo dei suoi pionieri, Giulio Soliani, Flora Pempinelli e Marco Boiti, la scuola da loro fondata è stata in grado di produrre risultati scientifici importanti e di alto valore tecnico e concettuale, come per esempio lo sviluppo di metodi analitici [9, 10, 11], quali le estensioni del metodo della trasformata di scattering inverso, e algebrici [12], contribuendo inoltre alla creazione dell'identità di una nuova comunità scientifica internazionale, che trovava negli immancabili appuntamenti dei convegni di Gallipoli dedicati alla fisica nonlineare, non solo l'occasione per promuovere la propria ricerca e aggiornarsi sui progressi altrui, ma anche per celebrare la nascita di un nuovo paradigma, quello della teoria dei sistemi integrabili, in una fase cruciale del suo sviluppo.

Tuttavia, questa storia appassionante, cui d'altra parte il riferimento è doveroso, richiederebbe molte pagine per essere esaurita e ci porterebbe lontano dal nostro proposito iniziale di chiarire il legame tra termodinamica dell'equilibrio e concetto di integrabilità e soprattutto come quest'ultimo possa essere proposto come universale chiave interpretativa di un'ampia varietà di fenomeni.

Cos'è l'integrabilità?

Questa domanda, titolo tra l'altro di una popolare - nel settore - raccolta di articoli di rassegna sulla teoria e i metodi esatti per lo studio di equazioni differenziali nonlineari [13], è tanto naturale quanto insidiosa. Di fatto non esiste ancora, alla data in cui scriviamo, una definizione unica e universalmente accettata di integrabilità. Inoltre, la discussione sul significato stesso e profondo di integrabilità può sortire il duplice effetto di trascinare la discussione su un piano pseudo-filosofico, quindi vago,

e allo stesso tempo alienare completamente l'interlocutore, per quanto possa avere o no familiarità nel campo dei fenomeni nonlineari. In questa sede, senza pretesa di originalità, e senza tradire particolare furbizia o peggio malafede, ci limiteremo a dare la definizione di integrabilità che secondo noi meglio si adatta, a posteriori, al tema qui trattato. In particolare, costruendo sulle solide fondamenta della dinamica classica, possiamo introdurre il concetto di integrabilità per un sistema dinamico classico, pensando per esempio ad un sistema di N particelle puntiformi di massa m che interagiscono mutualmente per esempio per effetto della forza di gravità. In questo caso, ovvero nel contesto di sistemi discreti di particelle, si parla di integrabilità quando il detto sistema, considerati gli eventuali vincoli cui è soggetto, ammette un numero di quantità conservate (nel tempo) almeno uguale al numero dei suoi gradi di libertà. I gradi di libertà sono definiti dal numero minimo di variabili necessarie a identificare senza ambiguità la configurazione del sistema. Per esempio, il set delle posizioni nello spazio di ogni singola particella del sistema rappresenta una configurazione. Una biglia su un tavolo soggetta unicamente alla gravità ha due gradi di libertà, essendo due le variabili coordinate sufficienti a identificarne la posizione essendo la terza variabile "vincolata dal piano del tavolo. Questo concetto classico di integrabilità, noto come integrabilità *à la* Liouville-Arnold, implica che per conoscere l'evoluzione nel tempo di un sistema dinamico, che in generale è descritto da un sistema di equazioni differenziali del secondo ordine, dettato dalla seconda legge della dinamica di Newton, è sufficiente, se si conoscono le costanti del moto, dette anche *integrali* del moto, risolvere un sistema equivalente di equazioni del primo ordine. Inoltre, una scelta particolare delle costanti del moto corrisponde ad una scelta particolare delle condizioni di partenza del sistema. L'esistenza e la conoscenza delle costanti del moto consente pertanto di ridurre l'ordine di complessità di un problema, che nell'esempio citato consiste nel dover risolvere equazioni differenziali del primo ordine anziché del secondo. Naturalmente ciò non vuol necessariamente dire che il problema finale sia semplice,

se si immagina per esempio che per sistemi con molti gradi di libertà, centinaia, migliaia o più, si tratterebbe di risolvere simultaneamente altrettante equazioni. Un tale problema in certi casi può essere al di fuori della portata anche dei calcolatori più potenti oggi disponibili. La seconda legge della dinamica consente di prevedere in modo assolutamente deterministico l'evoluzione del sistema, ammesso che le forze in gioco siano tali da garantire l'esistenza e unicità delle soluzioni di queste equazioni. Un altro aspetto rilevante da considerare è rappresentato dalla stabilità del comportamento del sistema rispetto a piccoli cambiamenti delle condizioni iniziali. In altre parole, ci si può ragionevolmente aspettare che confrontando due particelle in moto, soggette esattamente alle stesse forze, ma le cui posizioni e velocità iniziali differiscano tra loro di una quantità infinitesima, i corrispondenti punti di arrivo, ovvero gli stati finali, trascorso il medesimo intervallo di tempo, non differiscano di molto. Diversamente, in presenza di certe forze, cosiddette nonlineari, può accadere intanto che la soluzione fisicamente accettabile possa addirittura non esistere. In questi casi diventa necessario interrogarsi sulla procedura che ha portato ad ottenere l'equazione come modello matematico del sistema fisico di interesse. Nei casi in cui la soluzione esista, potrebbe non essere l'unica e addirittura dipendere *drammaticamente* dai dati iniziali. Potrebbe infatti accadere che una leggera variazione delle condizioni iniziali porti a stati finali completamente differenti e lontani tra loro. Si pensi per esempio ad un bicchiere d'acqua fredda, ben isolato, esattamente a zero gradi centigradi. Una piccola variazione dello stato iniziale, ovvero dell'insieme delle velocità delle molecole d'acqua, tale per cui il risultato fosse una temperatura di un infinitesimo al di sotto piuttosto che al di sopra dello zero, si tradurrebbe nella più spiacevole e rischiosa esperienza di mandar giù un blocco di ghiaccio nella forma di bicchiere piuttosto che l'acqua contenuta nel bicchiere.

Stabilito che l'esistenza di un numero adeguato di leggi di conservazione sia una proprietà speciale, che non tutti i sistemi fisici posseggono, questo ci consente di identificare una classe di

sistemi e fenomeni associati conferendogli dignità sufficiente da dargli un nome, denominandoli appunto *integrabili*. Vogliamo inoltre evidenziare il fatto che l'integrabilità è un concetto che non si pronuncia sulla natura delle interazioni, ma piuttosto sulla loro modellizzazione matematica. Per esempio, l'oscillatore armonico, uno dei sistemi integrabili più semplici, ammette molteplici realizzazioni che vanno dal pendolo, in regime di piccole oscillazioni dove l'interazione in gioco è la gravità, al moto degli ioni di un cristallo, in opportune condizioni ambientali, dove l'interazione in gioco è quella elettromagnetica. Pertanto, l'integrabilità caratterizza una classe di sistemi speciale e allo stesso tempo universale, in quanto non dipende in principio dalla natura delle interazioni in gioco e dalle dimensioni fisiche del sistema.

Sulla base della definizione data sopra, pronunciarsi sull'integrabilità di un sistema del tipo descritto, costituito da un certo numero di particelle di massa data è un problema ben posto e almeno in linea di principio semplice da risolvere. Si tratta infatti di controllare che la definizione di integrabilità sia verificata, o al limite, nei casi in cui una dimostrazione diretta risultasse troppo complicata affidarsi a teoremi che consentono di pronunciarsi sulle leggi di conservazione di un sistema attraverso l'analisi di proprietà possibilmente più "appariscenti". Per esempio, secondo il celebre teorema di Noether - che porta il nome dell'eminente matematica tedesca Emmy Noether, vissuta tra la fine del XIX e la prima parte del XX secolo - ogni quantità conservata nell'evoluzione di un sistema è indissolubilmente legata ad una sua proprietà di simmetria o come direbbe un fisico matematico, alle proprietà di invarianza della Lagrangiana rispetto a certe trasformazioni delle coordinate. In questo caso, il problema di contare le leggi di conservazione si traduce nel problema di contarne le simmetrie. Per esempio, il fatto che l'attrazione gravitazionale tra due corpi celesti dipenda unicamente dalla loro distanza e non dalla relativa posizione angolare comporta una invarianza o simmetria per rotazioni dell'uno rispetto all'altro. Tale simmetria implica che il momento angolare, che misura la quantità di moto associata alla rotazione si conserva. L'importanza e la potenza di questo teorema sono particolarmente evidenti nell'esempio citato con-

siderando che riconoscere in un sistema fisico la simmetria di una sfera, di un cilindro o altre figure regolari è molto più intuitivo e immediato piuttosto che misurarne o calcolarne il momento angolare.

Cosa ne sarebbe del concetto di integrabilità sopra introdotto se il sistema in questione fosse una corda vibrante? Quanti gradi di libertà ha una corda? Prima di rispondere a questa domanda, si pensi, per semplificare, alla corda come a un oggetto unidimensionale di fissata lunghezza ma di sezione infinitesima, costituita quindi da un numero fissato di particelle puntiformi collegate tra di loro da una molla di massa trascurabile. Ciascuna di queste particelle costituisce un oscillatore, che si muove, assumiamo per semplicità, lungo la direzione verticale. La corda complessivamente può essere pensata allora come un sistema di oscillatori accoppiati. Ciascun oscillatore possiede un grado di libertà, in quanto basta un'unica variabile per individuarne la posizione una volta fissato un riferimento sulla verticale. Quindi la corda complessivamente possiede N gradi di libertà, dove N è il numero di oscillatori in questione. Il punto cruciale è che questo numero N risulta essere estremamente grande, di ordine pari a quello del numero di Avogadro, cioè 10^{23} . Fortunatamente, in questi casi, l'analisi matematica ci viene in aiuto consentendoci di fornire un'accurata descrizione delle deformazioni della corda vibrante se pensata come un sistema continuo costituito da infiniti oscillatori. Questo risultato, che si fonda sui principi fondamentali dell'analisi matematica, consente di introdurre una notevole semplificazione, in quanto trasforma il problema di calcolare la posizione nel tempo di infiniti oscillatori, risolvendo infinite equazioni differenziali tra loro concatenate, nel problema di risolvere una singola equazione differenziale in due variabili indipendenti, il tempo e la coordinata spaziale utilizzata per identificare univocamente un punto sulla corda. Questo argomento ci porta a stabilire quindi che la corda è di fatto un sistema dinamico con infiniti gradi di libertà.

Procedendo allora secondo la logica à la Liouville-Arnold, dovremmo definire un sistema infinito dimensionale come la corda vibrante integrabile se ammette un numero infinito di leggi di conservazione, o equivalentemente, di simme-

trie. A prima vista, una definizione del genere potrebbe apparire così restrittiva da indurre a pensare che non possano esistere affatto equazioni differenziali con tale proprietà, o se esistessero, sarebbero così artificiali da non trovare applicazioni ragionevoli in fisica. È possibile tuttavia dimostrare che le equazioni differenziali nonlineari solitoniche come pure altre equazioni che descrivono la propagazione di onde in mezzi continui, come per esempio fluidi, plasmi, conduttori, ammettono infinite leggi di conservazione e sono pertanto integrabili nel senso sopra specificato. Dal punto di vista pratico, la possibilità di calcolare soluzioni esplicite ed esatte, talvolta con proprietà notevoli, come l'esistenza di onde solitarie particolarmente stabili o periodiche possono essere manifestazioni della proprietà stessa di integrabilità. Tuttavia i sistemi con queste proprietà non possono necessariamente dirsi tali.

Nel contesto dei sistemi fisici modellizzati da sistemi di equazioni differenziali alle derivate parziali, la cui soluzione dipende in generale da più di una variabile, si deve constatare l'esistenza di famiglie distinte di equazioni per le quali dimostrare l'integrabilità richiede l'impiego di metodi e approcci molto diversi, tali da essere comunemente associate ad aree e comunità di studiosi distinte nell'ambito della fisica matematica e della fisica teorica. In particolare, le equazioni lineari sono molto speciali, in quanto in virtù della linearità consentono di fornire, almeno in linea di principio, una descrizione completa dello spazio delle soluzioni. Le equazioni lineari infatti soddisfano al cosiddetto principio di sovrapposizione, per cui la conoscenza di un sottinsieme minimo di soluzioni indipendenti consente di costruire ogni altra soluzione mediante una opportuna combinazione lineare di queste. Seguendo la terminologia introdotta da Calogero [14], i sistemi C -integrabili, ovvero integrabili nel senso classico, sono quelli modellizzati da equazioni nonlineari ma riducibili a equazioni lineari mediante una opportuna trasformazione delle variabili dipendenti e indipendenti. I sistemi S -integrabili sono rappresentati dalle equazioni solitoniche, che tradizionalmente si risolvono utilizzando un elegante metodo matematico, che può pensarsi moralmente

come un analogo nonlineare della trasformata di Fourier. Di questo metodo, denominato metodo IST (trasformata spettrale o di scattering inversa), esistono diverse formulazioni altrettanto eleganti e sofisticate come per esempio il metodo del Dbar-dressing [15], per citarne una.

Le equazioni della termodinamica.

Un sistema termodinamico è in generale un sistema fisico costituito da un numero molto grande di componenti rispetto alla scala fisica di riferimento. Per esempio, il sopra menzionato bicchiere d'acqua è un sistema termodinamico in quanto nel volume del bicchiere sono contenute un numero grandissimo di molecole, come si è detto dell'ordine di 10^{23} , per cui il volume occupato da ciascuna molecola, misurato per esempio in centimetri cubi, si può calcolare nell'ordine di 10^{-21} centimetri cubi, mentre un bicchiere medio occupa un volume dell'ordine di 100 centimetri cubi. Ben 23 ordini di grandezza di differenza! Il sistema termodinamico in questo caso è rappresentato dall'insieme delle molecole d'acqua e come tale può essere descritto dal punto di vista macroscopico (cioè su una scala che è un multiplo molto grande delle dimensioni dei singoli componenti) da quantità fisiche di due tipi dette rispettivamente *intensive* ed *estensive*. Le quantità estensive sono quelle che dipendono dalle dimensioni del sistema, come per esempio il volume o l'entropia, quest'ultima fornisce una misura del grado di disordine del sistema. Le quantità intensive si riferiscono invece a proprietà intrinseche del sistema, come per esempio la temperatura e la pressione. Tutte queste quantità, dette variabili termodinamiche o funzioni di stato a seconda del ruolo che esse giocano nelle equazioni della termodinamica, possono interpretarsi come valori medi su scala macroscopica di opportune quantità microscopiche. Alcune sono più intuitive, come nel caso del volume, altre lo sono meno come nel caso della temperatura, che può essere interpretata, secondo la teoria cinetica dei gas [16], come il grado medio di agitazione delle molecole.

Il fatto che debbano esistere delle equazioni

della termodinamica può essere colto con empirica intuizione se si fa l'esperimento mentale di provare a scaldare su una fiamma una pentola d'acqua colma fino all'orlo fino a ebollizione. Molto probabilmente non ci si riuscirà, in quanto l'acqua scaldandosi si espanderà, traboccando dalla pentola e spegnendo la fiamma sottostante. Mettendo da parte considerazioni sull'esito potenzialmente catastrofico di un esperimento decisamente da non provare nella propria cucina, risulta evidente che debbano esistere delle equazioni che leghino tra loro le variabili termodinamiche, in questo caso volume e temperatura, considerato che non avendo posto un coperchio sulla pentola la pressione rimane costante.

Un sistema termodinamico è in *equilibrio* se tutte le variabili che lo definiscono non dipendono dalla posizione e dal tempo. L'acqua nella pentola sul fornello sarà per esempio in equilibrio a fornello spento e fuori dall'equilibrio a fornello acceso. Infatti la sua temperatura cambierà nel tempo e ci aspettiamo che non sia uniforme lungo la pentola stessa. Ci aspettiamo infatti che sia più calda in prossimità del fornello e più fredda lontano da esso. Per un sistema in equilibrio, le equazioni che legano tra loro le variabili termodinamiche sono dette *equazioni di stato*. Nel seguito, nel discutere l'integrabilità in termodinamica, ci concentreremo sull'esempio classico del gas in un contenitore di volume dato nel quale si può espandere o comprimere rispettivamente scaldandolo o raffreddandolo oppure agendo con un pistone in direzioni diverse.

Un altro aspetto da menzionare e che mette a dura prova la teoria che porta alla deduzione delle equazioni di stato di un sistema riguarda la loro capacità di predire una speciale classe di fenomeni termodinamici denominati *transizioni di fase*. Ma più precisamente, cosa sono le transizioni di fase e qual è la loro origine? Per capirlo pensiamo al gas nel contenitore a temperatura costante, sufficientemente bassa. Il significato di "sufficientemente bassa" sarà chiaro a breve. Ragionevolmente, ci si aspetta che comprimendo il gas (ovvero riducendo il suo volume) la pressione all'interno del contenitore aumenti e che ad ogni variazione di volume corrisponda una opportuna variazione della pressione. Questo è vero in generale, ma non sempre. L'esperimento dimostra invece che comprimendo il gas oltre un

certo limite, la pressione cessa di aumentare e rimane costante fino al raggiungimento di uno specifico valore del volume, dopodiché la pressione ritorna a crescere con la diminuzione del volume ma con un gradiente molto più alto. La situazione descritta è riassunta in Figura 1. Sappiamo che il motivo per cui la pressione cessa di crescere nonostante si continui a trasferire energia al sistema mediante l'azione meccanica di compressione risiede nel fatto che ad un certo punto il sistema "decide di utilizzare la stessa energia per cambiare il suo *stato* da gassoso a liquido. Infatti, al termine del processo il gas risulta essersi trasformato completamente in liquido, e come si sa comprimere un liquido è molto più difficile che comprimere un gas. Inoltre, come accennato sopra, occorre che la temperatura sia sufficientemente bassa affinché si possa osservare questo salto, *shock*, nell'andamento del volume come funzione della pressione. In particolare, si osserva che esiste una particolare temperatura *critica* al di sotto della quale la detta discontinuità emerge come segnatura della transizione del sistema dalla fase gassosa alla fase liquida. Nella sua tesi di dottorato, nel 1873, van der Waals derivò la prima *equazione di stato*, che oggi porta il suo nome, per descrivere il comportamento di un gas reale quando sviluppa una transizione di fase. La celebre equazione di van der Waals è di solito presentata nella seguente forma

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT. \quad (1)$$

dove n è il numero di moli, R la costante universale dei gas, mentre a e b due costanti associate rispettivamente all'interazione di lungo raggio tra le molecole e al *volume escluso*, ovvero il volume totale di un numero di Avogadro di molecole ipotizzate di forma sferica e impenetrabili.

Con riferimento alla Figura 1, il comportamento predetto da van der Waals, descrive, almeno qualitativamente, in modo accurato il comportamento del gas al di sopra della temperatura critica e al di fuori della transizione di fase. All'interno dell'intervallo AB invece l'isoterma predetta presenta un'oscillazione anziché il salto osservato sperimentalmente. Solo due anni dopo James Clerk Maxwell propose un metodo per risolvere la discrepanza, mostrando come l'equazione di van der Waals potesse essere utilizzata per rico-

struire il comportamento fisico, posizionando il salto in modo da tagliare sulla curva isoterma due lobi di area uguale. Si tratta della celebre *regola delle aree uguali di Maxwell*. L'argomento di Maxwell ha di fatto una radice profonda in quanto la regola delle aree uguali corrisponde alla condizione che, alla transizione di fase, stato gassoso e stato liquido corrispondono a due minimi dell' *energia libera* di valore uguale. L'energia libera è la quantità termodinamica il cui valore minimo si realizza quando il sistema si trova in uno stato di minima energia interna e massimo di entropia (o disordine).

Il caso dell'equazione di stato di van der Waals (1) è paradigmatico e intrigante in quanto mostra che la soluzione dell'equazione, rappresentata dalle curve isoterme in Figura 2, pur mancando nel fornire una descrizione diretta e accurata del sistema alla transizione di fase, *contiene* comunque l'informazione su come determinare la soluzione corretta se coadiuvata da un principio o regola aggiuntiva così come quella suggerita da Maxwell. La regola di Maxwell inoltre entra in gioco soltanto quando il sistema si trova in specifiche condizioni ovvero al di sotto della cosiddetta temperatura critica. Esiste una equazione più generale che possa tenere conto automaticamente del principio di Maxwell soltanto quando serve e altrimenti ignorarlo? Per rispondere a questa domanda, occorre fare un passo a monte dell'equazione di stato, invocando l'universale principio di conservazione dell'energia specificato per un sistema termodinamico.

Relazioni di Maxwell e integrabilità

Consideriamo per esempio il solito gas a pressione P e temperatura T e che occupa un volume V , il cui stato di disordine è misurato dalla funzione entropia S . In termodinamica, esistono numerose formulazioni equivalenti del principio di conservazione dell'energia, più o meno intuitive. Nel seguito ci concentreremo su quella che dal nostro punto di vista meglio si presta ad eviden-

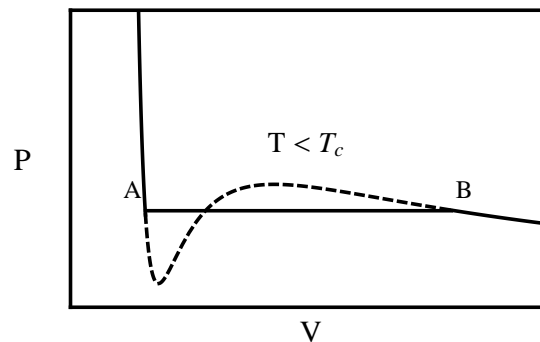


Figura 1: Isoterma tipica per un gas reale al di sotto della temperatura critica. La linea tratteggiata nella regione AB corrisponde al comportamento previsto dall'equazione di van der Waals. La linea continua nella stessa regione mostra invece il salto osservato sperimentalmente.

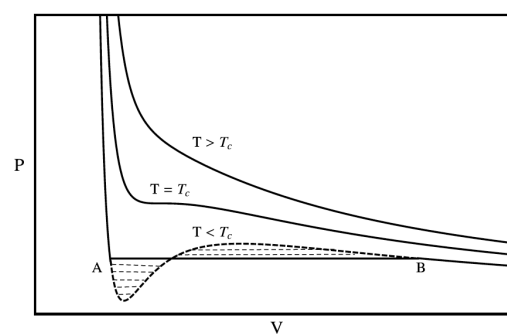


Figura 2: Comportamento tipico delle isoterme per un gas reale per valori della temperatura al di sopra, al di sotto e alla temperatura critica. Il salto al di sotto della temperatura critica, individuato sull'isoterma di van der Waals due lobi di area uguale.

ziare la proprietà di integrabilità e che allo stesso tempo consente di ritrovare in termodinamica la fenomenologia tipica della fisica delle onde nonlineari.

Avendo la libertà di scegliere che tipo di esperimento fare, assegniamo a temperatura e pressione il ruolo di variabili indipendenti in termini delle quali misurare volume ed entropia. In questo caso risulta più conveniente enunciare il principio di conservazione dell'energia, ovvero il primo principio della termodinamica, in termini della cosiddetta funzione *energia libera di Gibbs* Φ (rendendo omaggio alla notazione di Landau), così definita in termini di funzioni di stato più note

$$\Phi = U - TS + PV,$$

dove U rappresenta l'energia interna del sistema,

che tiene conto delle mutue interazioni tra le molecole. Il primo principio della termodinamica afferma che ogni piccola variazione di energia libera, denotata col simbolo $d\Phi$, si può calcolare in termini delle corrispondenti variazioni di pressione e temperatura, denotate rispettivamente con dP e dT , mediante la formula

$$d\Phi(P, T) = -S(P, T)dT + V(P, T)dP. \quad (2)$$

Non è casuale che l'entropia $S(P, T)$ e il volume $V(P, T)$ entrambe variabili estensive siano accoppiate rispettivamente alla temperatura e pressione delle quali sono dette funzioni di stato coniugate. La pressione infatti, in quanto misura di una forza per unità di superficie, è responsabile delle sollecitazioni meccaniche a loro volta causa di una variazione di volume, per cui il loro prodotto corrisponde al lavoro meccanico esercitato sul sistema. La temperatura è invece il risultato macroscopico delle fluttuazioni cinetiche a livello molecolare. Tali fluttuazioni sono collegate alla "propensione" del sistema a raggiungere livelli di disordine più elevato, così come il vapore acqueo tende ad occupare tutto il volume a disposizione, aumentando quindi il livello di disordine a temperatura è sufficientemente alta. Il grado di disordine invece diminuisce a temperatura più bassa quando condensa, occupando quindi soltanto una porzione del volume a disposizione. Un altro aspetto fondamentale dell'equazione (2) consiste nel fatto che la quantità $d\Phi$ non rappresenta soltanto fisicamente una piccola variazione di energia libera, ma è anche un *differenziale esatto*, nozione matematica che ha diverse e importanti conseguenze fisiche. Per esempio, assumendo che qualunque percorso che porti il sistema da uno stato A ad uno stato B sia fatto di stati intermedi ammissibili, o in termini più matematici, se il dominio considerato delle variabili termodinamiche è *semplicemente connesso*, la variazione di energia libera lungo un qualunque percorso *circolare*, tale per cui stati iniziale e finale coincidano, è nulla. Si può vedere che tale condizione è verificata se entropia e volume soddisfano alla cosiddetta relazione di Maxwell

$$\frac{\partial V}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial P} = 0. \quad (3)$$

Supponiamo ora che il sistema in questione sia tale per cui la funzione entropia si possa esprime-

re, pur non specificandone esattamente il modo, in termini del volume e della temperatura come segue

$$S = \tilde{S}(V) + F(T). \quad (4)$$

Si dice cioè che l'entropia è separabile come funzione del volume $V(P, T)$ e della temperatura T . Come vedremo questa ipotesi restringe la classe di sistemi in considerazione includendo tuttavia una famiglia ancora ampia e interessante di sistemi termodinamici. Confrontando con qualunque testo standard di termodinamica classica si può verificare che l'ipotesi (4) include alcuni esempi canonici come il gas ideale, ovvero un gas costituito ovvero da particelle puntiformi non interagenti, per cui

$$S_{\text{id}} = n \log \left(\frac{eV}{n} \right) - ng(T),$$

dove n denota il numero di moli del gas. Un altro esempio ancora più importante è dato dal modello per un gas reale di van der Waals per cui la funzione entropia è della forma

$$S_{\text{vdw}} = n \log \left(\frac{e}{n} (V - nb) \right) - nh(T), \quad (5)$$

dove $g(T)$ and $h(T)$ sono opportune funzioni della temperatura (si veda per esempio Landau-Lifschitz [16]) ed e una costante. Esplicitando quindi la derivata dell'entropia otteniamo la seguente equazione differenziale alle derivate parziali per il volume come funzione di pressione e temperatura

$$\frac{\partial V}{\partial P} + \alpha(V) \frac{\partial V}{\partial T} = 0 \quad (6)$$

dove si è posto $\alpha(V) := \tilde{S}'(V)^{-1}$. Osserviamo incidentalmente che specificando l'equazione (6) per una mole sia di un gas ideale sia di un gas di van der Waals, si ottiene

$$\frac{\partial V}{\partial P} + V \frac{\partial V}{\partial T} = 0. \quad (7)$$

Quest'ultima equazione che chiamiamo di Riemann-Hopf, così come la sua generalizzazione (6), rappresenta il prototipo oltre che il modello più semplice per descrivere la propagazione di onde nonlineari cosiddette iperboliche in quanto si propagano in una certa direzione con velocità finita. La nonlinearità, data dal termi-

ne $V \frac{\partial V}{\partial T}$ nell'equazione, ha come conseguenza il fatto che un'onda il cui profilo all'istante iniziale corrisponda alla forma mostrata in Figura 3 evolve in modo che i punti sulla curva a quota

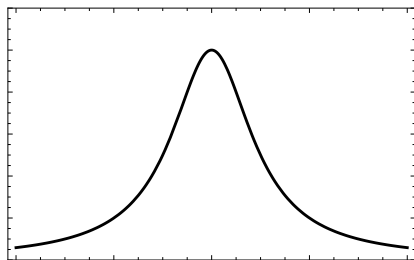


Figura 3: Il profilo iniziale evolve secondo l'equazione di Riemann-Hopf in modo tale che punti a quota più alta viaggiano a velocità maggiore rispetto a punti a quota più bassa.

più alta viaggino a velocità maggiore rispetto ai punti a quota più bassa. Pertanto, nell'evoluzione, il profilo della soluzione risulterà progressivamente più ripido (*nonlinear steepening*) fino a raggiungere un cosiddetto punto di rottura come mostrato in Figura 4 in alto. Oltre il punto di rottura, il profilo si ripiega su se stesso come mostrato in Figura 4 a destra. In particolare, si dice che oltre il punto di rottura la soluzione è descritta da una funzione polivalente, in quanto a certi punti dell'asse orizzontale corrisponde più di un valore sulla grafico della curva. Sebbene una soluzione data da una funzione polivalente possa essere in linea di principio accettabile, si pensi infatti ad un'onda sulla superficie del mare che si ripiega su se stessa prima di precipitare, occorre interrogarsi se una soluzione così fatta in realtà esista o sia stabile. Un'onda del mare, per esempio, prima o poi si rompe. In realtà in molti sistemi la soluzione polivalente non emerge affatto, in quanto questo regime per essere raggiunto richiede il passaggio attraverso condizioni estreme realizzate appunto nelle vicinanze del punto di rottura. In tali condizioni, spesso capita che fattori, magari trascurabili nelle fasi iniziali dell'evoluzione, come per esempio la viscosità del fluido, di cui il modello dato dall'equazione di Riemann-Hopf non tiene conto, diventano rilevanti quando i gradienti sono molto alti per cui entrano in gioco fenomeni nuovi che finiscono per prevenire l'anomalia rappresentata da una soluzione polivalente. Tale é, come

vedremo, il caso del modello di van der Waals. Se si fa l'esercizio di ribaltare il grafico, come mostrato in Figura 5, si vede che il volume, secondo l'equazione di stato proposta da van der Waals, corrisponde, al di sotto della soglia critica, ad una funzione polivalente della pressione. Questo comportamento, come osservato sopra, risulta in realtà soppresso, essendo soppiantato da una funzione discontinua, dove la discontinuità viene posizionata secondo la regola delle aree uguali. Prima di discutere come sia possibile

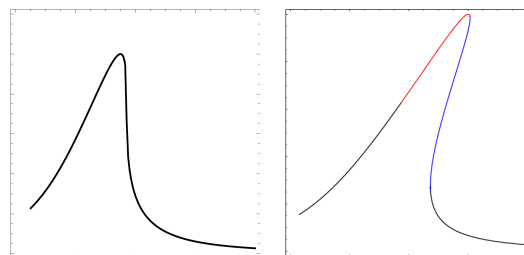


Figura 4: Nonlinear steepening di un'onda secondo l'equazione di Riemann-Hopf

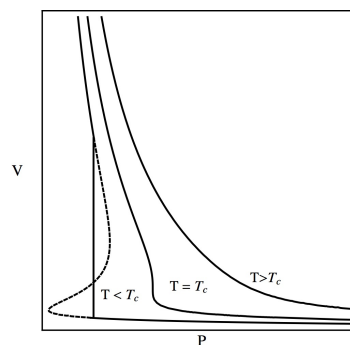


Figura 5: Nonlinear steepening secondo l'equazione di van der Waals

ottenere la soluzione proposta da Maxwell come soluzione di una apposita equazione di stato più generale che contenga implicitamente la regola delle aree uguali, soffermiamoci un attimo a riflettere sull'equazione (6). Essa mostra come la relazione di Maxwell (3), che impone una relazione tra volume ed entropia, insieme a una ipotesi generale sulla forma funzionale di quest'ultima fornisce una equazione differenziale che se risolta dà il volume $V = V(P, T)$ come funzione di pressione e temperatura. In termodinamica una relazione di questo tipo tra le variabili in gioco, in questo caso P, T e V , è detta *equazione di stato*. Una proprietà notevole di questa equazione,

scritta nella forma (6), è che può essere risolta utilizzando un metodo canonico detto metodo delle caratteristiche. La soluzione in questione è data, per una scelta qualunque della funzione $\alpha(V)$, in modo implicito dalla formula

$$T - \alpha(V)P = f(V) \quad (8)$$

dove $f(V)$ denota una funzione arbitraria del volume. Per una forma fissata della funzione $\alpha(V)$, l'equazione (8) rappresenta infatti una famiglia infinita di equazioni di stato. Si può inoltre verificare senza difficoltà che questa famiglia contiene come caso particolare l'equazione di van der Waals scegliendo

$$\alpha(V) = \frac{V - nb}{nR} \quad f(V) = \frac{na}{V} - \frac{n^2b}{RV^2}. \quad (9)$$

Un ulteriore caso particolare è dato dall'equazione di stato del gas ideale dato dal caso $a = 0$ e $b = 0$. In generale, quindi la scelta della funzione $f(V)$ fissa un modello particolare nella famiglia di equazioni di stato contenute nella soluzione generale della relazione di Maxwell. Tale funzione può essere fissata per esempio misurando una particolare isoterma o isobara, ovvero una particolare curva che rappresenti il volume come funzione rispettivamente della pressione o della temperatura. Similmente, se oltre alla funzione $f(V)$ anche la funzione $\alpha(V)$ non fosse nota, potrebbero essere determinate entrambe misurando due isoterme isobare o una combinazione delle due anziché una curva soltanto.

Quanto detto sopra, mette in evidenza che tutti i sistemi termodinamici in equilibrio la cui relazione di Maxwell si riduce all'equazione di Riemann-Hopf sono risolvibili portando a una famiglia di equazioni di stato viste appunto come soluzioni di una equazione differenziale nonlineare. In aggiunta, per completare il quadro, si può verificare che l'equazione di Riemann-Hopf è molto più che risolvibile, è infatti completamente integrabile. Per verificarlo, è sufficiente, come sopra discusso, provare che l'equazione ammette infinite simmetrie. Una simmetria per un'equazione differenziale alle derivate parziali come (6) può essere pensata come l'invarianza delle proprietà del sistema rispetto ad una variabile associata. Per esempio, la simmetria cilindrica può essere espressa come l'invarianza delle quantità

fisiche del sistema rispetto a variazioni dell'angolo, chiamiamolo θ , che misura la posizione del sistema rispetto all'asse del cilindro. Quindi, se ci si prende cura di utilizzare questa posizione angolare come una delle coordinate di riferimento, l'espressione matematica della soluzione, chiamiamola u , non dipenderà da θ , cioè

$$\frac{\partial u}{\partial \theta} = 0.$$

Un modo per esprimere questa invarianza consiste nel dire che una trasformazione di θ manda una soluzione in se stessa. È possibile generalizzare ulteriormente questo concetto e per farlo pensiamo per esempio all'oscillatore armonico, rappresentato da una massa puntiforme soggetta ad una forza elastica verso un punto di riferimento - il centro - proporzionale alla distanza, chiamiamola u , da esso. Ricordando, per un momento, l'equazione per l'oscillatore armonico di pulsazione ω

$$\ddot{u} + \omega^2 u = 0$$

dove come consuetudine la notazione \ddot{u} denota la derivata seconda rispetto al tempo, senza fare calcoli, ci si rende immediatamente conto che moltiplicando la soluzione per una costante A , la quantità ottenuta, Au è ancora una soluzione. Questa semplice operazione ha l'effetto di cambiare la scala delle oscillazioni, agendo per esempio sulle condizioni iniziali, e produce una dilatazione o contrazione dell'ampiezza massima di oscillazione, senza però cambiare le proprietà del sistema. La massa puntiforme oscillerà esattamente nello stesso modo, ma su una scala diversa! Questa proprietà è tanto elementare quanto non banale, basti pensare infatti all'equazione del pendolo fisico

$$\ddot{u} + \omega^2 \sin u = 0$$

di cui l'oscillatore armonico è una approssimazione per piccole oscillazioni e per cui il ragionamento di cui sopra cade completamente a causa della nonlinearietà, ovvero del fatto che $\sin(Au) \neq Au$ se non solo approssimativamente per valori di u sufficientemente piccoli. Il parametro A è la variabile associata ad una famiglia di trasformazioni di scala e tali trasformazioni hanno la proprietà di mandare una soluzione u in un'altra soluzione Au . Si può pertanto considerare la fami-

glia di soluzioni della forma $u(t, A)$ dove la scala A gioca il ruolo di una variabile indipendente. Ritornando ora all'equazione di Riemann-Hopf, possiamo studiarne le simmetrie pensando alla famiglia di soluzioni della forma $V(P, T, \tau)$ dove τ è una variabile indipendente che ha, come nell'esempio di sopra, la proprietà di mandare una soluzione, per esempio corrispondente ad un valore $\tau = \tau_0$, in un'altra soluzione per un altro valore $\tau = \tau_1 \neq \tau_0$. Fatta questa premessa, cerchiamo di capire a quale tipo di equazioni la soluzione $V(P, T, \tau)$ possa soddisfare come funzione di questa ulteriore variabile. Una ipotesi molto naturale, almeno dal punto di vista matematico, è che, in termini della nuova variabile, la funzione $V(P, T, \tau)$ soddisfi ad una equazione dello stesso tipo, ovvero

$$\frac{\partial V}{\partial P} + \alpha(V) \frac{\partial V}{\partial T} = 0 \quad (10)$$

si deve avere anche

$$\frac{\partial V}{\partial \tau} + \beta(V) \frac{\partial V}{\partial T} = 0 \quad (11)$$

per un'opportuna funzione $\beta(V)$. Tale ipotesi sembrerebbe essere completamente arbitraria, ma speriamo di poter convincere a breve il lettore che non sia così. Prima di tutto, affinché l'equazione (11) sussista occorre che essa sia compatibile con l'equazione (10), ovvero, nell'ipotesi in cui V sia una funzione regolare

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{\partial V}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial V}{\partial \tau}. \quad (12)$$

Si richiede cioè che il risultato della derivata mista non debba dipendere dall'ordine di derivazione. Il fatto notevole, in qualche modo miracoloso, che si scopre facendo queste verifiche, è che la *condizione di compatibilità* (12) risulta essere soddisfatta per qualunque coppia di funzioni $\alpha(V)$ e $\beta(V)$. Pertanto, l'equazione (11) genera una simmetria per l'equazione (10) consentendo di costruire esplicitamente un'orbita nello spazio delle soluzioni, parametrizzata dalla variabile τ . Il ragionamento appena concluso, mostra che è possibile costruire infinite orbite di questo tipo, tante per quante sono le funzioni $\beta(V)$. Quindi l'equazione (10) ammette infinite simmetrie con infinite leggi di conservazione associate ed è quindi completamente integrabile. Una conse-

guenza pressochè immediata di questa analisi è che un sistema termodinamico di questa classe, cioè *integrabile*, ammette infinite funzioni di stato, chiamiamole Λ , associate a ciascuna di queste simmetrie etichettate dalla variabile τ . Questa informazione può essere infatti codificata a monte nella legge di bilancio fondamentale scritta nella forma

$$d\Phi = -SdT + VdP + \Lambda d\tau \quad (13)$$

dove Λ è appunto la generica funzione di stato e τ la variabile coniugata associata. Questo suggerisce la seguente definizione:

Un sistema termodinamico in equilibrio è integrabile se e soltanto se ammette infinite funzioni di stato.

Infine, è importante osservare che la teoria esposta riguardo l'equazione (6) riproduce l'equazione di van der Waals come caso particolare, e come per il modello di van der Waals non spiega il salto della funzione di stato se non ricorrendo ad un criterio aggiuntivo quale la regola di Maxwell. È naturale a questo punto chiedersi se sia possibile considerare un modello che riproduca l'equazione di van der Waals e all'occorrenza, ovvero nella regione critica dove avviene la transizione di fase, implementi la regola di Maxwell. Una risposta in questa direzione può essere data modificando lievemente l'ipotesi di partenza sulla forma della funzione entropia $S = S(V, T)$.

Supponiamo per esempio che l'entropia possa dipendere da altre quantità fisiche - cosa del resto piuttosto legittima - oltre che semplicemente dal volume e dalla temperatura. Questa ipotesi però non può essere arbitraria e in particolare non possiamo allontanarci troppo dalla forma $S(V, T)$ che sappiamo essere corretta almeno al di sopra della temperatura critica. Consideriamo allora la funzione entropia della forma

$$S_\nu(P, T) = S(V, T, \nu V_P, \nu V_T) \quad (14)$$

dove ν è un parametro (*di scala*) piccolo mentre V_P e V_T denotano rispettivamente le derivate parziali del volume rispetto a pressione e temperatura, ed S_ν è una funzione regolare di ν . Una tale dipendenza è realizzata per sistemi dove le funzioni di stato dipendano per esempio dalle compressibilità rispettivamente a temperatura e pressione costante. Il fatto che il parametro *fenomenologico* ν sia piccolo è importante in quanto fa sì che di fatto la correzione introdotta produca

un effetto apprezzabile soltanto per derivate V_P e V_T abbastanza grandi, cosa che accade proprio in prossimità della transizione di fase gas/liquido.

Senza entrare nei dettagli, si può mostrare che trascurando termini correttivi proporzionali a ν^2 , il volume deve essere soluzione di una equazione nonlineare della forma

$$V_P + \alpha V_T + \nu \alpha_1 V_T^2 + \nu \alpha_2 V_{TT} = 0, \quad (15)$$

dove $\alpha = \alpha(V)$, $\alpha_1 = \alpha_1(V)$ e $\alpha_2 = \alpha_2(V)$ sono opportune funzioni. Osserviamo inoltre che questa equazione si riduce esattamente all'equazione di Riemann-Hopf (6) scegliendo $\nu = 0$. Una ulteriore analisi di questa equazione, considerata in prossimità del punto critico della transizione di fase consente di semplificare ulteriormente l'equazione (15) in modo tale da poter scrivere la soluzione nella forma

$$V = V_c + \nu^{1/4} u(x, t) \quad (16)$$

dove

$$x = \frac{P - P_c}{\nu^{1/2}} \quad t = \frac{T - T_c - \alpha_c(P - P_c)}{\nu^{3/4}}$$

e V_c , T_c , P_c e α_c sono i valori delle variabili termodinamiche esattamente al punto critico. La funzione del tipo $u(x, t)$ è soluzione della celebre equazione di Burgers

$$u_t + c_0 u u_x + c_1 u_{xx} = 0$$

e dove c_0 e c_1 sono opportune costanti, e per convenienza poniamo $c_0 = c_1 = 1$. L'equazione di Burgers ha la proprietà notevole di essere completamente risolubile mediante un cambio di variabili. Inoltre essa ammette infinite simmetrie e quindi è integrabile alla stessa stregua dell'equazione di Riemann-Hopf. L'analisi della soluzione così costruita mediante l'equazione di Burgers mostra che al di sotto della temperatura critica, nel limite in cui il parametro di scala ν tende a zero, si produce un salto - *shock* - che automaticamente obbedisce alla regola di Maxwell, mentre al di sopra della temperatura critica la soluzione riproduce l'equazione di van der Waals.

Schematicamente

$$\begin{aligned} T > T_c : \lim_{\nu \rightarrow 0} V_\nu(P, T) &\longrightarrow \text{van der Waals} \\ T < T_c : \lim_{\nu \rightarrow 0} V_\nu(P, T) &\longrightarrow \text{Salto (shock)} \\ &\longrightarrow \text{Regola di Maxwell.} \end{aligned}$$

Si può inoltre mostrare, che esattamente alla temperatura critica, $T = T_c$, la forma della funzione di stato è *universale*, ovvero comune all'intera classe di modelli integrabili per cui la funzione entropia è della forma (14) e può essere espressa in modo semplice come segue

$$u(x, t) = -2 \frac{\partial \log \Gamma}{\partial x}(x, t). \quad (17)$$

Nell'equazione di sopra $\Gamma(x, t)$ prende il nome di integrale o funzione di Pearcey, la cui rappresentazione integrale riportiamo per convenienza del lettore matematicamente più navigato

$$\Gamma(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{8}(z^4 - 2tz^2 + 4xz)} dz.$$

Vale la pena ricordare che la relazione (17) tra $u(x, t)$ e $\Gamma(x, t)$ prende il nome di trasformazione di Cole-Hopf e la funzione di Pearcey è una soluzione particolare dell'equazione del calore

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial x^2}.$$

Per coloro che avessero una qualche familiarità con le definizioni della meccanica statistica, vale la pena notare che la funzione $\Gamma(x, t)$ può essere interpretata come la funzione di partizione del gas reale visto come sistema meccanico statistico. Questo fatto è in realtà una proprietà generale e si ritrova nello studio del limite termodinamico di vari modelli di campo medio[18, 19, 20]

Una teoria idrodinamica delle transizioni di fase

Abbiamo visto come lo studio delle relazioni di Maxwell sotto opportune ipotesi per la forma dell'entropia, porta all'analisi di equazioni differenziali nonlineari di evoluzione, tipiche dell'idrodinamica. La funzione volume $V(P, T)$ può essere pensata pertanto per esempio la quota di

elevazione di un fluido che si propaga sulla sua superficie, la pressione è identificata col tempo e la temperatura con la coordinata spaziale. Questa prospettiva consente quindi di interpretare il classico diagramma di fase mostrato in Figura 6 in alto in termini idrodinamici. Le curve *critiche* indicate separano le diverse fasi del fluido e corrispondono al luogo dei punti dove la funzione di stato ha un salto, ovvero uno shock. I fronti d'onda si propagano quindi nello spazio delle variabili termodinamiche e sviluppano un punto critico, ovvero una catastrofe del gradiente, sulla frontiera dell'insieme descritto dalle traiettorie dello shock. La Figura 6 a destra

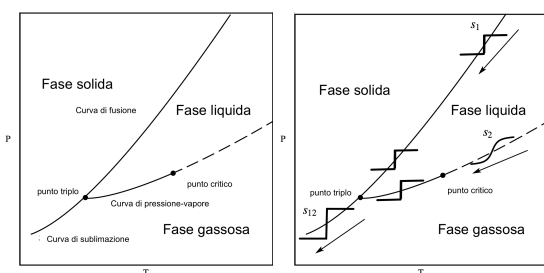


Figura 6: Diagramma di fase tipico di un fluido. Le curve continue separano regioni del piano (T, P) corrispondenti a fasi diverse. Al punto critico la funzione volume sviluppa una catastrofe del gradiente dove le sue derivate parziali divergono a infinito. Come mostrato nella figura a destra, le curve rappresentano le traiettorie degli shock del volume nello spazio delle variabili termodinamiche.

rappresenta i fronti d'onda a cavallo delle curve critiche mostrando come i due shock associati alle transizioni solido/liquido e gas/liquido si propagano con velocità diverse fino a collidere nel cosiddetto punto tricritico. Come predetto dalla teoria degli shock classici, la collisione fra due shock è anelastica. Pertanto, i due shock si fondono nella collisione producendo un unico salto descrivendo la curva di sublimazione che separa fase gassosa e fase solida.

La teoria degli shock classici, prodotta dall'analisi delle soluzioni dell'equazione di tipo Burgers nel cosiddetto limite non viscoso, $\nu \rightarrow 0$, spiega tra l'altro perchè il diagramma di fase sopra descritto si presenta nella forma di "Y" anzichè nella forma di "X"[17].

Il fatto che la termodinamica dei sistemi macroscopici possa essere descritta in termini della

teoria di equazioni nonlineari integrabili che tipicamente emergono nel contesto dell'idrodinamica rappresenta dal nostro punto di vista una proprietà importante e unificante che consente di trattare allo stesso modo una famiglia ampia di modelli, coglierne le proprietà universali e spiegarne l'origine. Sarebbe naturale a questo punto chiedersi se sia possibile derivare queste equazioni da un punto di vista più fondamentale partendo da una trattazione statistico meccanica di un modello molecolare, determinando i valori macroscopici delle osservabili fisiche in modo sistematico nel limite in cui il numero di molecole è molto grande. Tale studio è possibile ed è stato completato nel caso di modelli magnetici di campo medio e per modelli di tipo van der Waals sempre in regime di campo medio (si veda per esempio [17, 18, 19, 20]). Modelli più generali che includono sistemi compositi, vetri di spin, fluidi, superfluidi, modelli di grafi random rappresentano un campo aperto di ricerca e di grande interesse in particolare in vista delle potenziali applicazioni in diversi settori dalla Fisica all'Intelligenza Artificiale, dalla Biologia alle Scienze Economiche e Sociali. In questa sede ci siamo limitati a considerare un esempio classico di sistema termodinamico concentrandoci su una proprietà generale che abbiamo chiamato integrabilità e che si applica anche ad altri sistemi e che, parafrasando Maxwell, ci consente in virtù di essa di affermare che certi fenomeni ad esso associati, come le transizioni di fase, sono stati spiegati.



- [1] J. Levelt Sangers and A. H. M. Levelt: "Diederik Korteweg, pioneer of criticality", *Physics Today* **December** (2002) 47.
- [2] N. J. Zabusky and M. D. Kruskal: "Interaction of Solitons in a Collisionless Plasma and the Recurrence of Initial States", *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 240.
- [3] S.P. Novikov, S. V. Manakov, L.P. Pitaevskii, and V. E. Zakharov: *Theory of Solitons (The Inverse Scattering Method)*. Consultants Bureau, New York (1984).
- [4] P.L. Kelley: "Self-focusing of optical beams", *Phys. Rev. Lett.* **15** (1965) 1005-1008.
- [5] V. I. Talanov: "Self-focusing of wave beams in nonlinear media", *Sov. Phys. JEPT Lett.* **2** (1965) 138-141.
- [6] F. Dalfovo, S. Giorgini, L. V. Pitaevskii, and S. Stringari: "Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases", *Rev. Mod. Phys.* **71** (1999) 463.

- [7] A. R. Osborne: "Nonlinear Ocean Waves and the Inverse Scattering Transform", *International Geophysics Series* **97** (2010) .
- [8] G. A. El, G.A. Khamis and A. Tovbis: "Dam break problem for the focusing nonlinear Schrödinger equation and the generation of rogue waves", *Nonlinearity* **29** (2016) 2798-2836.
- [9] M. Boiti, J. Leon, L. Martina, F. Pempinelli Solitons in two dimensions, in *Integrable Systems and Applications*, M Balabane, P Lochak, C Sulem Eds., *Lecture Notes in Physics* **342**, p. 31, Springer, Berlin (1989).
- [10] M. Boiti, J. Leon, F. Pempinelli: "Multidimensional solitons and their spectral transforms", *J. Math. Phys.* **31** (1990) 2612.
- [11] M. Boiti, F. Pempinelli, A. Pogrebkov, B. Prinari: "Towards an inverse scattering theory for non-decaying potentials of the heat equation", *Inv. Probl.* **17** (2001) 937.
- [12] M. Leo R. A. Leo G. Soliani, P. Tempesta: "On the Relation between Lie Symmetries and Prolongation Structures of Nonlinear Field Equations: Non-Local Symmetries", *Progress of Theoretical Physics* **105** (2001) 77-97.
- [13] V. Zakharov (Ed.): *What is integrability*. Springer Series in Nonlinear Dynamics, Berlin (1991).
- [14] F. Calogero, Why are certain nonlinear PDEs both widely applicable and integrable, in V. Zakharov (Ed.), *What is integrability*, Springer Series in Nonlinear Dynamics, Berlin, (1991).
- [15] B.G. Konopelchenko: *Introduction to Multidimensional Integrable Equations: The Inverse Spectral Transform in 2+1 Dimensions*. Plenum Monographs in Nonlinear Physics, New York (1992).
- [16] L. D. Landau, E. M. Lifshitz: *Statistical Physics: Volume 5 (Course of Theoretical Physics)*. Third Edition, Elsevier, Amsterdam (1980).
- [17] A. Moro: "Shock dynamics of phase diagrams", *Annals of Physics* **343** (2014) 49-60.
- [18] A. Barra and A. Moro: "Exact solution of the van der Waals model in the critical region", *Annals of Physics* **2015** (359:290-299)
- [19] A. Barra, A. Di Lorenzo, F. Guerra and A. Moro: "On quantum and relativistic mechanical analogues in mean field spin models", *Proc. R. Soc. A* **470** (2014) 20140589(13pp).
- [20] F. Giglio, G. Landolfi and A. Moro: "Integrable extended van der Waals model", *Physica D* **333** (2016) 293-300.

stessa università, lavora, prima di approdare a Newcastle, come ricercatore Post-Doc presso il Dipartimento di Matematica della University of Loughborough (UK), il settore di Fisica Matematica della SISSA - Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati di Trieste e presso il Dipartimento di Matematica e Applicazioni dell'Università di Milano-Bicocca. I suoi interessi di ricerca includono problemi di classificazione nella teoria delle equazioni alle derivate parziali nonlineari, singolarità e catastrofi nelle soluzioni di equazioni di tipo idrodinamico e applicazioni in ottica nonlineare, fisica statistica e teoria delle reti neurali.

Antonio Moro: è Senior Lecturer in Matematica alla Northumbria University Newcastle. Laureato in Fisica all'Università di Lecce nel 2000 e dottorato nel 2004 in Fisica Teorica presso la