

Brevissima storia della termodinamica statistica

Annibale D'Ercole

COME abbiamo visto nella scorsa Spigolatura, nei secoli XVIII e XIX vi fu un intenso sviluppo dello studio delle proprietà dei gas con particolare riferimento a un *gas perfetto*,¹ le cui leggi sono state indagate empiricamente tramite proprietà macroscopiche quali la temperatura assoluta T , il volume V , la pressione p ecc. (FIG. 1). Questa termodinamica fenomenologica descrive il *come* ma non spiega il *perché* di queste leggi. Per cercare di scoprirne le cause si ricorse allora all'ipotesi che un gas sia composto da atomi e molecole invisibili sottoposti alle leggi della meccanica newtoniana. Questo portò alla creazione della *teoria cinetica* e alla *meccanica statistica*, necessaria, quest'ultima, a causa dell'enorme numero di atomi presenti in una quantità, anche piccola, di gas e alla conseguente impossibilità di determinare la traiettoria di ognuno di essi (al livello del mare e alla temperatura di 25 °C un centimetro cubo d'aria contiene circa $2,5 \times 10^{19}$ molecole).

Il primo a proporre nel 1738 un modello dei gas simile a quello moderno fu il matematico e fisico svizzero Daniel Bernoulli (1700-1782)² nel suo trattato *Hydrodynamica*. Egli riteneva che un gas fosse

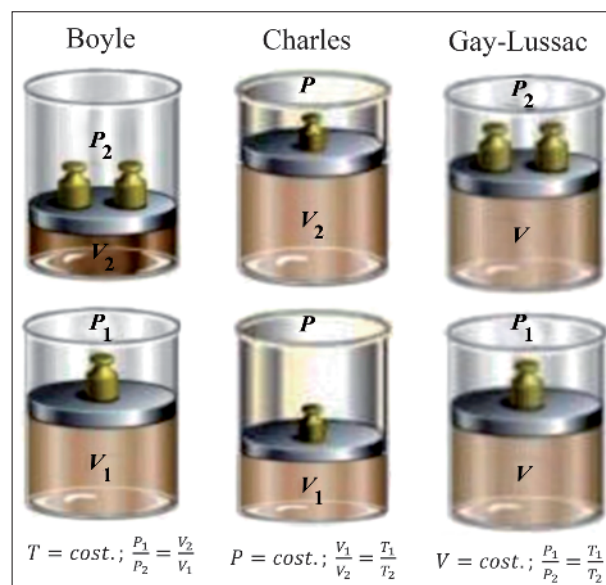


FIG. 1. Alcune tra le più importanti leggi dei gas. *Legge di Boyle*: in una trasformazione isoterma (T costante) $p \propto 1/V$. *Legge di Charles*: in una trasformazione isobara (p costante) $V \propto T$. (*Seconda*) *legge di Gay-Lussac*: in una trasformazione isocora (volume costante) $p \propto T$.

composto da particelle in movimento con velocità v e che la pressione fosse il risultato dei continui urti di queste particelle sulle pareti del contenitore. Bernoulli, inoltre, introdusse l'idea che il calore o la temperatura fossero una manifestazione del movimento delle particelle mostrando che la pressione è proporzionale alla loro *energia cinetica*:³ $p \propto 0,5 m v^2$, dove m è la massa della particella.

Le idee di Bernoulli furono pressoché ignorate per circa 120 anni perché troppo in anticipo per i suoi tempi in cui il calore era ritenuto un fluido indistruttibile ed imponderabile detto "calorico". L'atomismo era fieramente contestato, in particolare dagli scienziati positivisti, tra cui spiccano Ernest Mach (1837-1916) e il premio Nobel per la chimica Wilhelm Ostwald (1853-1932). Questi rifiutavano

³ Questa formula deriva dalla combinazione del fatto che la frequenza degli urti è proporzionale a v mentre l'intensità del "colpo" contro la parete è proporzionale all'impulso mv .

[★] Questa rubrica – iniziata nel 1999 e che ha raggiunto quasi i 100 numeri – si propone di presentare in modo sintetico e, per quanto possibile, autoconsistente argomenti che stanno alla base della conoscenza astronomica, spesso trascurati nella letteratura divulgativa, in quanto ritenuti di conoscenza generale oppure troppo difficili o troppo noiosi da presentare a un pubblico non specialistico. Questi "fondamenti di astronomia", volutamente trattati in uno spazio limitato, possono essere letti a due livelli; eventuali approfondimenti per i lettori che desiderino ampliare la conoscenza dell'argomento vengono esposti in carattere corsivo e incorniciati. Si suggerisce questa rubrica, quindi, a studenti dei vari tipi e livelli di scuole. Le *Spigolature astronomiche* si possono trovare anche in rete, nel sito Web del «Giornale di Astronomia», <http://giornaleastronomia.difa.unibo.it/giornale.html>.

¹ Contrariamente ai gas reali, un gas perfetto non condensa né congela per temperature particolarmente basse o pressioni molto alte. In assenza di queste condizioni estreme, i gas reali si comportano con buona approssimazione come gas perfetti.

² Si tratta di uno dei più importanti componenti della famiglia Bernoulli la quale si distinse per aver annoverato, fra i suoi membri, importanti scienziati e studiosi. Daniel, in particolare, è ricordato in idrodinamica per il principio che porta il suo nome (cfr. *Spigolature* del 1, 2022).

l'idea che particelle invisibili potessero essere oggetto di studio scientifico, sostenendo che la fisica debba basarsi su fenomeni osservabili e tangibili.⁴

Il fisico tedesco Rudolf Clausius (1822-1888) fu il primo scienziato in grado di superare la diffusa riluttanza verso l'atomismo e prendere seriamente in considerazione la teoria cinetica, facendole compiere un autentico progresso con un articolo del 1857 intitolato *Sulla natura del moto chiamato calore*. Pur essendo consapevole che in seguito alle collisioni le molecole assumono diverse velocità, per semplificare i suoi calcoli Clausius assunse che le particelle fossero sostanzialmente puntiformi (dunque non in grado di urtare tra loro) e che si muovessero tutte in linea retta con la stessa velocità (media) fino a rimbalzare sulle pareti del recipiente. Egli riuscì a dare una forma matematica rigorosa alle intuizioni di Bernoulli mettendo in relazione quantità macroscopiche e microscopiche tramite la relazione

$$pV = \frac{1}{3} Nm\overline{v^2}, \quad (1)$$

dove N è il numero totale di particella ed m è la massa di ognuna di esse. Se ad una data pressione si conosce la densità del gas Nm/V è dunque possibile risalire alla velocità delle molecole.

Clausius dimostrò anche l'importante *legge di equipartizione dell'energia*: in un gas in equilibrio⁵ le particelle devono avere tutte la stessa energia (cinetica) media [eq. (2)]. Pertanto, a parità di temperatura le particelle più pesanti si muovono più lentamente.⁶ Clausius calcolò che le molecole di un gas con densità e pressione quali quelle dell'aria a livello del mare si muovono a velocità dell'ordine di alcune centinaia di metri al secondo.

Questo risultato venne subito criticato dal meteorologo olandese Christoph Buys-Ballot (1817-1890). Velocità molecolari così elevate – osservò Buys-Ballot – contraddicono la relativa lentezza del processo di diffusione di un gas in un altro: se fossero vere «l'odore della cena si dovrebbe percepire nell'istante in cui si vede il maggiordomo entrare con il vassoio». Clausius riconobbe la correttezza di tale obiezione ma replicò in un articolo del 1858 intitolato *Sulla lunghezza media delle traiettorie molecolari nei gas*. Sostanzialmente abbandonò l'immagine di particella puntiforme per sostituirla con quella di sfera dalle dimensioni piccole ma non nulle. In questo quadro le sferette hanno modo di urtare elasticamente come palle da biliardo se capita loro di avvicinarsi a distanze (tra i rispettivi centri) pari al loro diametro. Di conseguenza, Clausius introdusse il concetto di *cammino libero medio* definito come la di-

stanza media percorsa da una molecola tra due collisioni successive. Pur non disponendo di dati certi per stimarne il valore, Clausius ipotizzò che questa distanza fosse abbastanza piccola da limitare la rapida diffusione evocata da Buys-Ballot⁷ in quanto le numerose collisioni portano ad un percorso a zig-zag che rallenta l'espandersi del profumo della cena.

Come abbiamo detto, Clausius si limitò a considerare valori medi di densità e velocità. Per progredire nella teoria cinetica era però necessario conoscere sia la *distribuzione spaziale* che la *distribuzione di velocità* delle particelle. Le particelle di un gas in equilibrio termico all'interno di un recipiente hanno una distribuzione spaziale – ossia una densità numerica – uniforme. La distribuzione di velocità, invece, è assai meno intuitiva. Le N particelle si muovono con diverse velocità in modulo, direzione e verso che cambiano costantemente a causa degli urti. I lavori di Clausius suscitarono l'interesse del geniale fisico e matematico scozzese James Clerk Maxwell (1841-1879) che, nel 1860, in un articolo intitolato *Illustrations of the dynamical theory of gases*, mostrò che le numerose collisioni hanno l'effetto di produrre una *distribuzione statistica* $f(v)$ (detta *maxwelliana*) nella quale tutti i valori del modulo delle velocità ($0 \leq v \leq \infty$) sono presenti con probabilità diverse (FIG. 2a): la quantità dN_v di particelle con modulo di velocità compreso tra v e $v + dv$ è data da $dN_v = Nf(v)dv$. Le singole particelle cambiano continuamente velocità ad ogni urto, ma la maxwelliana nel suo insieme non varia nel tempo in quanto attiene ad un gas in equilibrio termico.

Dalla FIG. 2a vediamo che la maxwelliana ci permette di calcolare la velocità più probabile, la velocità media e la velocità quadratica media.⁸ Quest'ultima è importante perché è legata all'energia cinetica media delle particelle, ossia all'energia interna di un gas:

$$U = \frac{1}{2} Nm\overline{v^2} = \frac{3}{2} NkT. \quad (2)$$

dove $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ è la *costante di Boltzmann* e T è la temperatura assoluta.⁹ È così spiegato il risultato sperimentale ottenuto nel 1845 dal fisico inglese James Joule (1818-1889) indicante che U dipende da T .

Inoltre l'eq. (1) può essere scritta come

$$p = \frac{N}{V} kT. \quad (3)$$

Questa equazione, basata sulla teoria cinetica, riproduce l'*equazione dei gas perfetti*, una delle equazioni più importanti della termodinamica classica

⁴ Ancora nel 1897, in una seduta dell'Accademia Imperiale delle Scienze di Vienna, Mach asserì laconicamente: «Non credo che gli atomi esistano!».

⁵ Un gas in equilibrio termico è caratterizzato da pressione, temperatura, volume, quantità che rimangono costanti nel tempo.

⁶ Nel caso che il gas non sia monoatomico (come invece assumiamo in questa nota) la legge ha conseguenze più complesse di quelle qui descritte. Noi tuttavia non le tratteremo.

⁷ In effetti oggi sappiamo che il cammino libero medio di una molecola d'aria è dell'ordine di 10^{-7} m .

⁸ Posto per definizione $\sum_{i=1}^{\max} a_i \equiv a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_i + \dots + a_{\max}$ la velocità media è data da $\bar{v} = (\sum_{i=1}^N v_i)/N$ e la velocità quadratica media da $\overline{v^2} = (\sum_{i=1}^N v_i^2)/N$.

⁹ La temperatura assoluta di un corpo, proporzionale alla energia cinetica media delle sue molecole, è la manifestazione macroscopica del moto di agitazione termica di quest'ultime [eq. (2)].

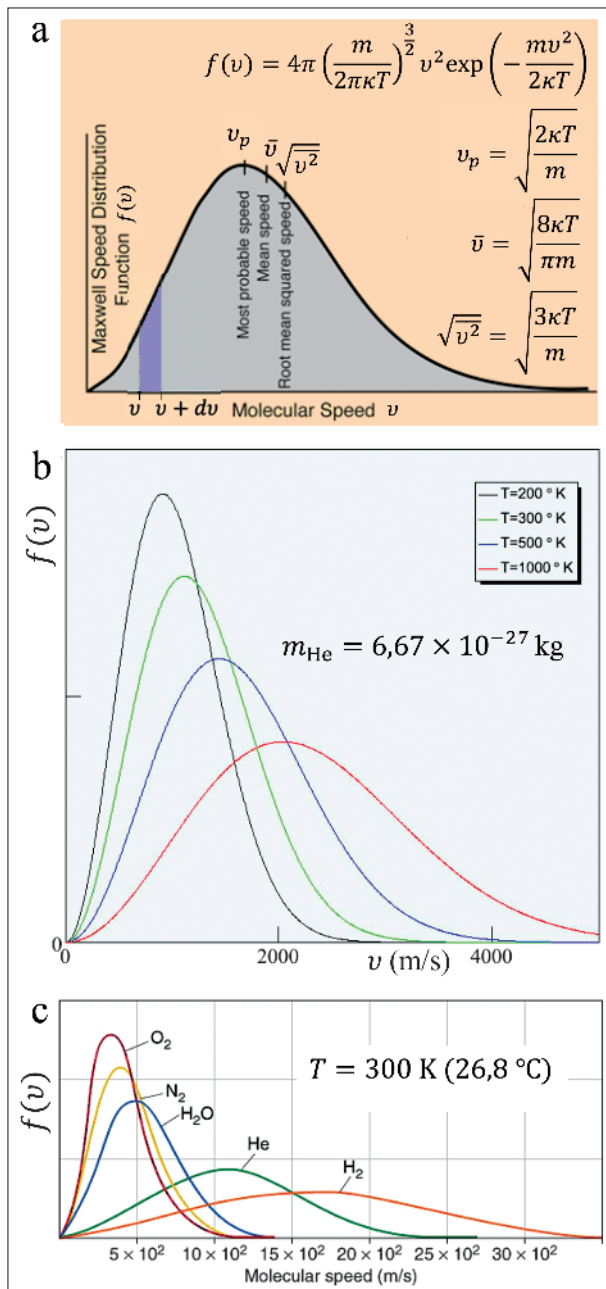


FIG. 2. a) Andamento della maxwelliana $f(v)$ e sua espressione matematica; m , T e k rappresentano, rispettivamente, la massa delle singole particelle, la temperatura (in kelvin) del gas e la costante di Boltzmann. La distribuzione ha una forma a “campana” asimmetrica con una coda asintotica alle alte velocità. Vengono anche illustrate le formule per v_p , \bar{v} e $\sqrt{v^2}$ che rappresentano, rispettivamente, la velocità più probabile, la velocità media e la radice quadrata della velocità quadratica media. L’area viola rappresenta la percentuale di particelle $dN_v/N = f(v)dv$ comprese nell’intervallo dv indicato; b) Dipendenza di $f(v)$ dalla temperatura per un gas composto da particelle di determinata massa (elio in questo caso). All’aumentare di T la coda si alza (perché il numero di particelle veloci aumenta) e la campana si abbassa (perché il numero totale di particelle deve rimanere costante); c) Dipendenza di $f(v)$ dalla massa delle molecole di diversi gas ad una fissata temperatura. Per via dell’equipartizione dell’energia (si veda il testo) la distribuzione si “contrae” verso sinistra (basse velocità) per gas composti da particelle pesanti, e viceversa.

da cui derivano, come casi particolari, le leggi di Boyle, di Charles e di Gay-Lussac a seconda che la trasformazione sia, rispettivamente, isoterma, isobara o isocora.

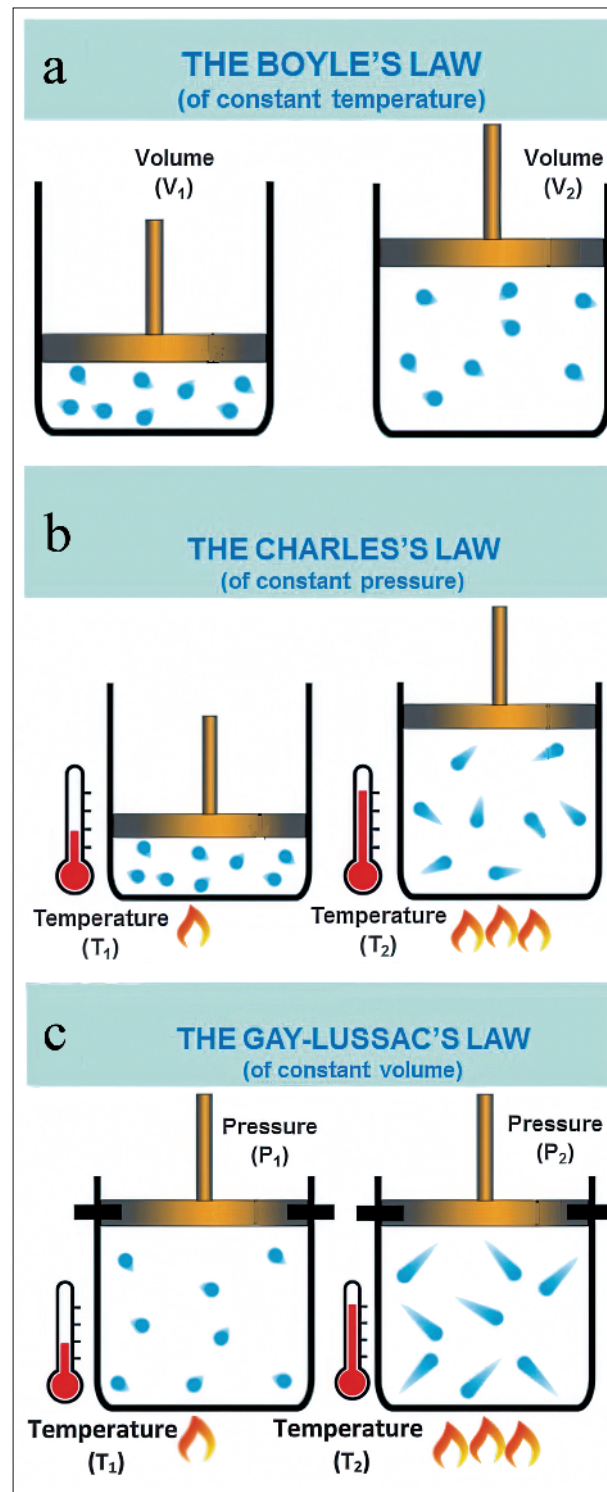


FIG. 3. Le tre leggi rappresentate in FIG. 1 sono qui illustrate secondo l’interpretazione cinetica. a) Legge di Boyle: per una fissata temperatura, all’aumentare del volume la pressione si riduce perché la densità diminuisce e con essa la frequenza degli urti contro le pareti; b) Legge di Charles: l’incremento di temperatura produce un aumento della velocità [eq. (1)] – ossia della “violenza” – con cui le molecole, urtando contro il pistone, lo sollevano inducendo un aumento di volume; c) Legge di Gay-Lussac: quando la temperatura del gas aumenta, la pressione aumenta a causa dell’incremento delle velocità con cui le particelle urtano contro le pareti [eq. (1)].

Nonostante i successi della teoria cinetica nello spiegare le leggi dei gas cui la termodinamica classica era giunta per via empirica (FIG. 3), in vasti settori dell’ambiente scientifico permaneva tuttavia

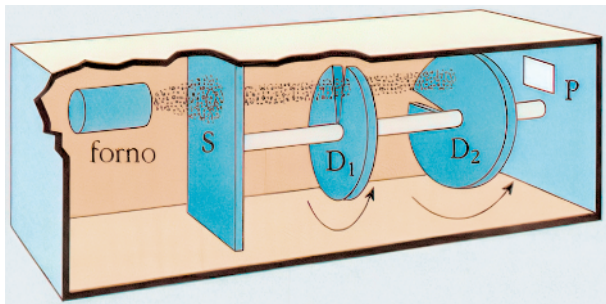


FIG. 4. Esperimento di Stern. Un fascio di atomi di mercurio ad alta temperatura perfettamente collimato viene iniettato in una camera sotto vuoto spinto dove ruotano due dischi D_1 e D_2 posti ad una determinata distanza d e dotati di due fenditure sfasate l'una rispetto all'altra di un angolo noto. Fissata la velocità angolare dei dischi, risulta fissato l'intervallo di tempo Δt necessario affinché le molecole dotate di velocità $v = d / \Delta t$ passino attraverso entrambe le fenditure, raggiungendo il rivelatore P che conta quante molecole sono giunte. Regolando la velocità di rotazione dei dischi Δt varia, e, tramite la formula precedente, è possibile risalire alla velocità e al numero delle molecole che raggiungono il rivelatore, tracciando $f(v)$.

nei confronti degli atomi un irriducibile scetticismo che venne finalmente smantellato da una scoperta operata nel 1827 dal botanico scozzese Robert Brown (1773-1858) e spiegata nel 1905 da (un allora oscuro impiegato di terza categoria dell'Ufficio Brevetti di Berna) Albert Einstein (1879-1955). Il primo scoprì al microscopio che piccole particelle di polline sospese nell'acqua mostrano movimenti vivaci ed irregolari (detti, appunto, *moti browniani*) la cui origine era dibattuta. Einstein, abbracciando la teoria cinetica ed utilizzando metodi matematici statistici, attribuì tali movimenti all'enorme numero di collisioni (circa 10^{14} al secondo) del polline con le molecole d'acqua a causa del loro moto di agitazione termica. La teoria di Einstein fu successivamente confermata sperimentalmente dal fisico francese Jean Baptiste Perrin (1870-1942) che per questo ricevette il Premio Nobel nel 1926. I suoi esperimenti supportarono l'idea che la materia fosse composta da atomi e molecole, contribuendo così ad allargare il consenso nei confronti della teoria cinetica.

Le ultime resistenze a tale consenso vennero infine spazzate via da un esperimento eseguito nel 1926 dal fisico tedesco naturalizzato statunitense Otto Stern¹⁰ (1888-1969), che mostrò come la reale distribuzione di velocità di molecole in un gas (in equilibrio termodinamico) coincida con una maxwelliana (FIG. 4).

Ma facciamo ora un passo indietro e torniamo al XIX secolo. Nel 1850 Clausius, su basi puramente empiriche, enunciò il *secondo principio della termodinamica* secondo cui,¹¹ mettendo a contatto due cor-

¹⁰ Nel 1943 Stern venne insignito del Nobel per la Fisica per una serie di esperimenti sulle proprietà magnetiche degli atomi realizzati in collaborazione con il fisico tedesco Walter Gerlach (1889-1979), comunemente noti come esperimento di Stern-Gerlach.

¹¹ Esiste anche un diverso enunciato dovuto a Lord Kelvin (1824-1907) su cui non ci dilunghiamo ma che risulta equivalente a quello di Clausius.

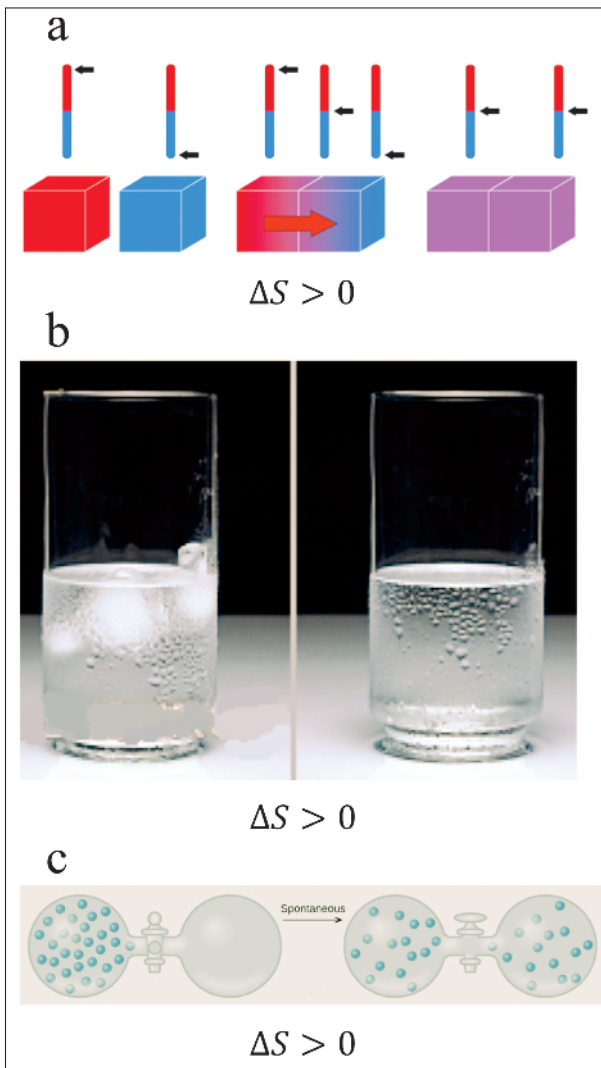


FIG. 5. Tre esempi di fenomeni irreversibili che producono un aumento di entropia: a) due corpi a diversa temperatura messi a contatto raggiungono una temperatura di equilibrio intermedia a causa del flusso *spontaneo* di calore dal più caldo al più freddo; b) acqua a 0°C che, sciogliendosi, passa dallo stato solido allo stato liquido; c) un gas inizialmente contenuto in un unico bulbo si espande liberamente fino a raggiungere lo stato di equilibrio riempiendo tutto il recipiente.

pi con diversa temperatura, si verifica un flusso *spontaneo* di energia termica dal più caldo al più freddo (FIG. 5a), ma mai il contrario,¹² sebbene quest'ultima eventualità non contraddica il principio di conservazione dell'energia. Se non è dunque quest'ultima a regolare la direzionalità temporale del fenomeno, ci deve essere un'altra grandezza che la governa. Il primo ad individuarla fu Clausius che nel 1865 la battezzò con il termine *entropia* [dal greco $\epsilon\nu$ (en) "dentro" e $\tau\rho\omicron\pi\eta$ (tropé) "cambiamento"]. Clausius la indicò con la lettera S e la definì matematicamente mediante la formula (alquanto criptica) $\Delta S \geq Q / T$, dove ΔS rappresenta l'incremen-

¹² Non è escluso che si possa verificare un flusso termico da un corpo freddo ad uno caldo (è proprio quello che avviene quotidianamente nei nostri frigoriferi); questo però non si realizza *spontaneamente* ma è necessario utilizzare energia (elettrica, nel caso del frigorifero).

to di entropia del sistema durante una trasformazione termodinamica e T la temperatura (assoluta) a cui avviene lo scambio di calore Q tra il sistema e l'ambiente. L'incremento di entropia è uguale a Q/T nelle trasformazioni reversibili e maggiore in quelle irreversibili.¹³ Di seguito elenchiamo tre processi irreversibili.

Un cubetto di ghiaccio fondente di 30 g immerso in un bicchiere d'acqua a $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273\text{ K}$ (FIG. 5b) assorbe una quantità di calore $Q = 10^4\text{ J}$ necessaria per fondere completamente; essendo Q positivo,¹⁴ la variazione di entropia è anch'essa positiva e il suo aumento è $\Delta S = 10^4/273 = 36,7\text{ J/K}$.

Un ragionamento analogo può essere riferito al contatto tra un corpo caldo e uno freddo citato precedentemente: anche in questo caso il risultato finale (al raggiungimento della temperatura di equilibrio) è un aumento di entropia del sistema (FIG. 5a).

Un ulteriore esempio di processo irreversibile è dato dall'espansione libera di un gas all'interno di un recipiente isolato che impedisce uno scambio di calore con l'esterno (FIG. 5c). Pertanto $Q = 0$, ma, come vedremo, è possibile mostrare che anche in questo caso l'entropia aumenta.

Quanto appena discusso può essere così riassunto: 1) Clausius non definisce l'entropia ma la sua *variazione* durante un processo termodinamico (riprenderemo questo punto nel livello avanzato); 2) i processi irreversibili evolvono *spontaneamente* sempre in modo che l'entropia aumenti definendo così una direzione temporale; 3) all'aumento di entropia si accompagna una *dispersione* dell'energia e/o delle particelle del gas. Infatti, nel contatto tra corpi a diversa temperatura l'energia termica di quello più caldo si *diffonde* in quello più freddo; nel caso del ghiaccio fondente le molecole d'acqua, inizialmente "imprigionate" nel cubetto, al termine della fusione sono *libere di muoversi* nell'acqua liquida; infine, un gas inizialmente posto in una regione limitata del contenitore si *espande* fino a riempirne tutto il volume. Possiamo quindi dire che l'aumento dell'entropia è accompagnato da un aumento di *disordine* a livello microscopico. Questo punto è importantissimo perché diede al fisico austriaco Ludwig Boltzmann (1844-1906) la chiave per capire e formalizzare a livello microscopico il comportamento dell'entropia.

Abbiamo visto come Maxwell, non potendo descrivere il comportamento delle singole particelle per via della loro moltitudine, utilizzò metodi statistici per ottenere la distribuzione di velocità $f(v)$ che ci dice sostanzialmente quante molecole sono comprese (ossia hanno velocità) in un certo intervallo dv

nel caso di un gas in equilibrio termico. Boltzmann riprese l'idea di Maxwell prefiggendosi però un compito assai più ambizioso: partire da un gas inizialmente non in equilibrio e seguirne l'evoluzione a livello microscopico fino al raggiungimento dell'equilibrio finale. In questo caso la funzione di distribuzione è più complessa di quella di Maxwell, in quanto deve tenere conto anche delle posizioni delle particelle e delle variazioni temporali. L'evoluzione di questa distribuzione è data dall'*equazione di Boltzmann*, introdotta dal fisico austriaco nel 1872 in un lungo articolo (87 pagine) intitolato *Un altro studio sull'equilibrio termico tra molecole di gas*. L'equazione, alquanto complessa,¹⁵ predice come le molecole si distribuiscono nello spazio e come varia la loro velocità per via degli urti reciproci. Boltzmann introdusse poi la quantità $H(t)$ legata alla funzione di distribuzione e dimostrò il cosiddetto *teorema H* secondo cui $H(t)$ diminuisce durante i processi termodinamici (si veda il livello avanzato). Questo teorema rappresenta una pietra angolare della meccanica statistica e collega l'equazione di Boltzmann al secondo principio della termodinamica. Infatti, essendo (con opportune ipotesi) $S = -\kappa H$, in pratica Boltzmann dimostrò che, a partire da una condizione di non equilibrio, l'entropia cresce fino a raggiungere un massimo quando il gas raggiunge l'equilibrio.¹⁶ Boltzmann ritenne quindi di aver risolto il problema di spiegare il comportamento macroscopico irreversibile dei gas e il relativo aumento di entropia tramite processi reversibili quali gli urti elastici tra particelle.¹⁷

Ma il risultato di Boltzmann fu messo in dubbio nel 1877 dall'amico e fisico austriaco Johann Loschmidt (1821-1895): come può un gas comportarsi in modo irreversibile se «il motore microscopico sottostante» che ne regola il comportamento è simmetrico rispetto al tempo? Consideriamo l'esempio illustrato in FIG. 5c. Una volta aperta la valvola le particelle del gas, inizialmente contenute solo nel bulbo sinistro, si muovono a zig-zag a causa degli urti fino a riempire uniformemente tutto il contenitore ad un tempo t_{exp} . A questo punto – dice Loschmidt – possiamo immaginare di invertire le velocità di tutte le particelle: ognuna di esse percorrerà all'inverso la propria traiettoria fino a quando tutto il gas tornerà nel bulbo di partenza (come se vedessimo un film al contrario), e la funzione $H(t)$, che durante l'espansione era andata diminuendo, tornerà a crescere. Dunque Loschmidt concluse che per ogni movimento molecolare le

¹³ Una trasformazione è detta reversibile o irreversibile a seconda che sia possibile o impossibile ristabilire la condizione iniziale. Un'espansione isoterma di un gas (FIG. 3a) a cui può far seguito una successiva compressione che lo riconduce al volume iniziale è una trasformazione reversibile. L'espansione libera di un gas (FIG. 5c) è irreversibile.

¹⁴ In generale, il calore Q è positivo se viene assorbito da un sistema termodinamico e negativo se viene ceduto.

¹⁵ L'equazione di Boltzmann è fondamentale nella teoria cinetica e nella meccanica statistica. La sua importanza, inoltre, travalica la termodinamica; essa viene utilizzata in idrodinamica, in fisica dei plasmi e persino nella modellizzazione del flusso del traffico e dei mercati finanziari.

¹⁶ Una volta raggiunto l'equilibrio, la funzione di distribuzione di Boltzmann coincide con la maxwelliana.

¹⁷ Se proiettiamo il filmato dell'urto elastico tra due biglie non siamo in grado di capire se la pellicola stia scorrendo nel verso giusto o in quello opposto perché il processo è reversibile.

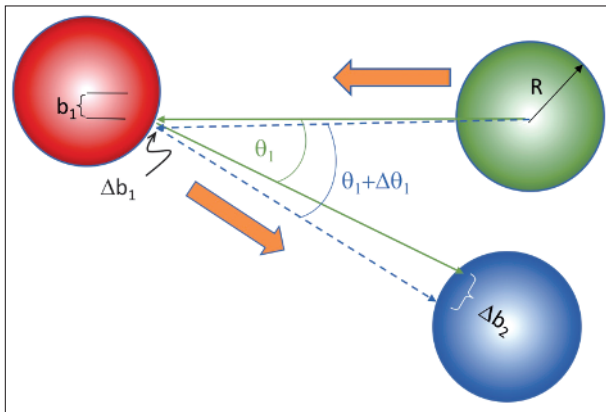


FIG. 6. Creazione del caos molecolare. Le sfere simulano tre particelle di aria. La sfera verde dapprima urta quella rossa e poi quella blu. Le sottili frecce verdi indicano la traiettoria imperturbata, quelle tratteggiate la traiettoria realmente percorsa a séguito di una minima perturbazione iniziale. Supponiamo di spostare di 1 m una massa di 1 kg posta a 10 km da una molecola. Dopo il primo urto l'angolo θ_1 della traiettoria della particella verde viene variato di una quantità $\Delta\theta_1 \approx 10^{-32}$ e, dopo n urti, $\Delta\theta_n \approx \Delta\theta_1 \times 10^{3n}$. Dopo 11 urti (ossia dopo circa 10^{-9} secondi) la particella avrà una posizione e una velocità del tutto differenti da quelle che avrebbe avuto in assenza di perturbazioni.

cui condizioni iniziali portano ad un aumento dell'entropia ce ne è uno, ugualmente possibile, in cui l'entropia diminuisce. Ma questo è in evidente contrasto con il teorema H e, soprattutto, con quanto osserviamo: un gas tende ad espandersi e mai a ritirarsi spontaneamente

Boltzmann riconobbe la validità di questa critica nota come il *paradosso della reversibilità* e rispose lo stesso anno con due articoli intitolati *Sulla relazione tra il secondo principio della teoria meccanica del calore e il calcolo delle probabilità, con riferimento agli enunciati sull'equilibrio termico* e *Sulla relazione tra il secondo principio della termodinamica e il calcolo delle probabilità*. Nel primo egli sottolineò che le traiettorie degli atomi sono soggetti a sia pur minime variazioni dovute a perturbazioni esterne, quali fluttuazioni di temperatura e/o di pressione e/o di gravità (FIG. 6). Queste variazioni aumentano rapidamente con gli urti; ogni particella prende un'impressionante quantità di "sberle" ogni secondo (10^{10} nell'aria a livello del mare) e questo le porta a "scordarsi" della traiettoria seguita all'andata. Le particelle urtano tra loro "a casaccio" in un rimescolamento continuo detto *caos molecolare*.

Dunque è sostanzialmente impossibile che il gas, dopo le inversioni delle velocità al tempo t_{exp} , torni esattamente sui suoi passi per rientrare nel ristretto volume di partenza. Questo non toglie, però, che potrebbe imboccare altri percorsi evolutivi che lo portino ugualmente a ritirarsi. Nel secondo articolo citato più sopra Boltzmann dimostrò la "quasi" impossibilità di un simile evento. Vediamo il perché utilizzando la FIG. 7 che rappresenta una versione "giocattolo" della FIG. 5c con due caselle contenenti complessivamente un gas composto da sole quattro particelle. Chiameremo *macrostato* $A_{4,0}$ la condizione in cui il gas è tutto situato nella casella sinistra.

Macrostat	Microstati corrispondenti	Molteplicità
$A_{4,0}$		$W(A_{4,0}) = 1$
$A_{3,1}$		$W(A_{3,1}) = 4$
$A_{2,2}$		$W(A_{2,2}) = 6$
$A_{1,3}$		$W(A_{1,3}) = 4$
$A_{0,4}$		$W(A_{0,4}) = 1$

FIG. 7. Diversi macrostati A ottenibili con 4 palline e 2 caselle e relativi microstati il cui numero W (molteplicità) è dato dalle diverse possibili combinazioni.

C'è un solo modo di posizionare le particelle per ottenere questo macrostato: diremo pertanto che esso ha una *molteplicità* $W = 1$. Veniamo ora al macrostato $A_{3,1}$ che può essere realizzato in quattro diverse combinazioni delle posizioni delle particelle. Chiameremo *microstato* ciascuna di queste combinazioni e il macrostato, in questo caso, ha molteplicità $W = 4$. Consideriamo infine il macrostato $A_{2,2}$ in cui le particelle sono massimamente sparpagliate. Esso ha molteplicità $W = 6$ giacché può essere realizzato da 6 diversi microstati. Gli ultimi due macrostati sono speculari ai primi due e valgono per loro le stesse considerazioni fatte per quest'ultimi. Dunque, l'esempio in FIG. 7 mostra che un gas nel macrostato $A_{3,1}$ evolverà più probabilmente verso lo stato $A_{2,2}$, piuttosto che verso $A_{4,0}$ occupando uniformemente tutto il volume a disposizione perché questa condizione è supportata da una maggiore molteplicità, ossia un maggior numero di microstati. Per questo motivo la molteplicità W è anche detta *probabilità termodinamica*.

Nel caso di un gas realistico il macrostato è il gas stesso considerato da un punto di vista macroscopico, il cui stato è identificato grazie alle coordinate termodinamiche (pressione, volume e temperatura); il microstato è lo stato microscopico del gas descritto dalle posizioni e velocità delle molecole che lo compongono. Ogni macrostato può essere realizzato da un numero W di microstati, ossia da W diverse combinazioni di posizioni e velocità delle particelle che danno luogo agli stessi valori macroscopici di pressione, volume e temperatura.

Il gas diffuso in tutto il contenitore ha a disposizione un volume maggiore in cui si possono realizzare un maggior numero di microstati rispetto allo stato iniziale in cui il gas è ristretto in un unico bulbo. Come vedremo nel livello avanzato, lo stato iniziale ha una probabilità termodinamica $W = 1$ (come nel caso del macrostato $A_{4,0}$ in FIG. 5c) ed è estremamente improbabile se paragonato al gigantesco numero di microstati¹⁸ corrispondenti allo

¹⁸ Questo numero è gigantesco perché gigantesco è il numero di particelle.



FIG. 8. La tomba di Boltzmann, la cui lapide reca la celebre formula $S = k \log W$ [eq. (4)].

stato di equilibrio in cui il gas occupa entrambi i bulbi.

A causa del movimento incessante delle sue molecole il gas passa continuamente da un microstato all'altro "scegliendone" quasi certamente uno compatibile col macrostato corrispondente alla massima espansione (continuando quindi a riempire l'intero contenitore). L'eventualità che il gas passi da microstato in microstato verso macrostati meno probabili fino al rientro in un unico bulbo non è esclusa dalla fisica ma ha una probabilità infima di verificarsi, e l'obiezione di Loschmidt è sostanzialmente annullata.

In estrema sintesi, il numero di condizioni iniziali che portano ad una distribuzione più diffusa è enormemente maggiore di quelle che conducono a distribuzioni non uniformi. Dunque, per rispondere a Loschmidt, Boltzmann rinunciò implicitamente alla dimostrazione dell'irreversibilità in base alla sola meccanica classica (com'era inizialmente sua intenzione), ma ammise la necessità di ricorrere alla statistica.

In conclusione, il secondo principio della termodinamica rappresenta una descrizione probabilistica del comportamento dei sistemi macroscopici. In altre parole, l'irreversibilità osservata è il risultato della tendenza naturale dei sistemi a evolvere verso stati più probabili, ossia quelli con entropia maggiore. Vale dunque la formula

$$S = k \log W \quad (4)$$

che indica come l'entropia di uno stato macroscopico è legato alla molteplicità dei microstati corrispondenti a quel macrostato.

Boltzmann è stato uno dei più grandi fisici teorici di tutti i tempi. Affetto da bipolarismo, alternava momenti di grande euforia ad altri di profonda depressione. Il 5 settembre 1906, dopo aver salutato moglie e figlia dirette alla spiaggia di Duino dove si erano recati per una vacanza, Boltzmann si suicidò impiccandosi alla finestra della stanza d'albergo in cui alloggiava mediante il cordone di una tenda. I motivi del gesto non sono mai stati chiariti. L'epi-

grafe sulla sua tomba nel cimitero centrale di Vienna (FIG. 8) riporta l'eq. (4) [anche se in verità tale relazione – in cui \log rappresenta il logaritmo naturale – non è mai stata scritta in questa forma da Boltzmann ma da Max Plank (1858-1947)].

Fin qui abbiamo considerato separatamente la distribuzione spaziale e quella in velocità delle particelle di un gas. Tuttavia, dal momento che una particella è caratterizzata dalla propria posizione $\mathbf{r} \equiv (x, y, z)$ e velocità $\mathbf{v} \equiv (v_x, v_y, v_z)$, è conveniente, come vedremo, considerare un unico spazio, detto spazio delle fasi, composto da 6 dimensioni individuate dai 6 assi cartesiani ortogonali x, y, z, v_x, v_y, v_z (per noi esseri tridimensionali un simile spazio è impossibile da visualizzare, ma i matematici sono in grado di maneggiare anche spazi a infinite dimensioni). Immaginiamo ora di suddividere questo spazio in tanti volumetti (a 6 dimensioni) $d\Gamma = d\mathbf{r}d\mathbf{v} \equiv dx dy dz dv_x dv_y dv_z$; la funzione di distribuzione $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$, utilizzata da Boltzmann nella sua equazione, dà il numero di molecole in ciascun volumetto $d\Gamma$ al tempo t .

Fatta questa doverosa premessa (che tornerà utile tra breve), veniamo proprio all'equazione di Boltzmann che, come abbiamo accennato nel livello base, fornisce una descrizione dei sistemi termodinamici in equilibrio e non. Essa è alquanto complessa per discuterla qui e ci limitiamo a presentarla in maniera simbolica:

$$\frac{Df}{Dt} = C. \quad (5)$$

Df rappresenta la variazione f di nell'intervallo di tempo Dt . Il termine a sinistra fornisce i cambiamenti temporali dovuti alle traiettorie delle particelle e quindi coinvolge principalmente le variazioni spaziali. Il termine C tiene invece conto delle collisioni assumendo il caos molecolare ed è quindi collegato particolarmente alle velocità.¹⁹ In definitiva, l'eq. (5) è in grado di descrivere l'evoluzione della funzione di distribuzione $f(t)$ (per snellire la notazione omettiamo le variabili \mathbf{r} e \mathbf{v} nell'argomento) nello spazio delle fasi (a 6 dimensioni) Γ . A seguito di una sua suddivisione di questo spazio in m immaginarie cellette di volume $d\Gamma$ Boltzmann definì la funzione

$$H(t) = \sum_{i=1}^m f_i(t) \ln f_i(t) \quad (6)$$

dove $\ln (\equiv \log_e)$ è il logaritmo naturale e la sommatoria è estesa a tutte le cellette. Egli dimostrò che, partendo da una distribuzione iniziale $f(t_{ini})$ attinente ad un gas in uno stato di non equilibrio,

¹⁹ È importante sottolineare che, nel caso ideale di totale mancanza di perturbazioni esterne e conseguente assenza di caos molecolare, il teorema H non funzionerebbe più e varrebbe l'obiezione di Loschmidt.

$H(t)$ diminuisce man mano che il gas raggiunge uno stato di equilibrio (come succede, p.e., nel caso di un gas in espansione libera illustrato in FIG. 5c). Questo risultato collega il mondo macroscopico a quello microscopico e, ponendo $S = -\kappa H$, giustifica l'aumento dell'entropia su basi cinetiche e per mezzo della statistica.

Quest'ultima entra in gioco nel seguente modo. Dal punto di vista microscopico, definire lo stato di un gas significa calcolare i possibili modi in cui i suoi N atomi si distribuiscono in posizione e velocità, ossia come si ripartiscono nelle celle (a 6 dimensioni) dello spazio delle fasi. Ogni singola distribuzione rappresenta un microstato ed è caratterizzata dal numero di particelle $n_i = f_i(t) d\Gamma$ contenute nella i -esima celletta.²⁰

Un gas con determinati valori di pressione, volume e temperatura rappresenta un macrostato che può essere realizzato da un certo numero W di diversi microstati "equivalenti". Dal calcolo combinatorio sappiamo che questo numero è dato dalla seguente formula:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots n_m!} \quad (7)$$

(dove il punto esclamativo indica il fattoriale).²¹ Il macrostato più probabile è quello realizzabile con il maggior numero W di microstati e rappresenta lo stato di equilibrio (quello di maggior dispersione) a cui tende un gas durante la sua evoluzione. In base all'eq. (4) questo equivale a dire che il macrostato evolve aumentando la sua entropia. È possibile verificare quanto detto facendo riferimento all'esempio in FIG. 7 dove $N = 4$ e $m = 2$. Il numero di microstati W che danno luogo allo stesso macrostato si ottiene dall'eq. (7) adattata a questo caso (dove $n_1 = n$ e $n_2 = N - n$)

$$W_{N-n,n} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (8)$$

(il lettore può facilmente riottenere i valori di $W_{N-n,n}$ in FIG. 7).

Consideriamo infine la FIG. 5c e supponiamo che il recipiente contenga $N = 10^{20}$ particelle (quanto quelle in 4 cm^3 d'aria). Quando queste molecole sono tutte in un unico comparto abbiamo una situazione simile al macrostato $A_{4,0}$ di FIG. 7, e anche in questo caso abbiamo $n = 0$ e $W_{N,0} = 1$. Consideriamo ora il caso in cui il gas è uniforme-

mente distribuito con $n_1 = n_2 = N/2$. Il numero di microstati $W_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}}$ è dato da

$$W_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}} = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (9)$$

Calcolare il fattoriale di numeri enormi come in questo caso è inimmaginabile. Si ricorre allora all'approssimazione di Stirling per grandi numeri (già molto accurata a partire da $N \geq 30$)

$$N! = \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$$

e l'eq. (9) diventa

$$W_{\frac{N}{2}, \frac{N}{2}} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2^{10^{20}}}{\sqrt{10^{20}}}.$$

Dunque un macrostato corrispondente al gas distribuito in tutto il volume ha una probabilità di realizzarsi ciclopica rispetto al macrostato relegato in un unico settore.

Prima di terminare è necessario sottolineare un ultimo punto. I valori dei diversi W dipendono dalla scelta arbitraria del volume delle celle $d\Gamma$. Riducendo $d\Gamma$ otterremo un aumento del numero di celle (dato dal rapporto $\Gamma/d\Gamma$) ed un aumento delle possibili distribuzioni di particelle, ossia dei microstati; il contrario avviene se aumentiamo $d\Gamma$. Tuttavia il valore W dei diversi macrostati cambia di uno stesso fattore c : $W' \rightarrow cW$. Utilizzando l'eq. (4), in base alla proprietà dei logaritmi, possiamo scrivere

$$S' = \kappa \ln(cW) = \kappa \ln(W) + \kappa \ln(c) = S + c'$$

in accordo con la definizione di Clausius che afferma che l'entropia è definita a meno di una costante additiva, cioè che si possono misurare solo le sue variazioni. Pertanto, per un sistema che passa da uno stato iniziale ad uno finale si ha

$$\Delta S' = S'_f - S'_i = S_f - S_i = \Delta S.$$

Il valore di $d\Gamma$, purché scelto in maniera adeguata (ossia non eccessivamente grande) non ha dunque importanza. In verità, se in fisica classica non si può avere una misura assoluta dell'entropia, essa la si può ottenere passando alla meccanica quantistica che impedisce alle cellette di avere un volume inferiore a h^3 , dove $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ è la costante di Plank. In questo caso il volume delle celle è fissato, togliendo ogni ambiguità alla scelta di $d\Gamma$. Questo determina il valore assoluto di S con conseguenze interessanti, ma non per noi che terminiamo qui tenendo fede al superlativo presente nel titolo di questa nota.

²⁰ Naturalmente $\sum_{i=1}^m n_i = N$.

²¹ Il fattoriale di N è $N! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times (N-1) \times N$. Per convenzione vale $0! = 1$.

Annibale D'Ercole si è laureato in Fisica all'Università di Roma "La Sapienza". Astronomo associato presso l'INAF · Osservatorio di astrofisica e scienza dello spazio di Bologna (OAS), si occupa di simulazioni numeriche di idrodinamica, applicate alle nebulose e al gas interstellare delle galassie. È autore di numerosi articoli divulgativi pubblicati presso questa e altre riviste.