

## 55. Verso la meccanica statistica

Abbiamo più volte accennato che mentre la termodinamica classica è nata con lo scopo di spiegare i fenomeni termici — o almeno di ricondurli a leggi generali — senza presupporre un'interpretazione dettagliata del calore, nella seconda metà dell'800 si è sviluppata una teoria che aveva un obiettivo assai più ambizioso: quello di trovare il fondamento della termodinamica nel comportamento della materia a livello microscopico. La teoria prese il nome di *meccanica statistica*, per ragioni che vedremo. Questo capitolo è inteso a dare una prima introduzione alle idee, ai risultati e anche ad alcune difficoltà della meccanica statistica.

### La teoria cinetica dei gas

Il primo risultato positivo della meccanica statistica fu la spiegazione delle leggi dei gas sulla base di un modello microscopico. Ci limiteremo qui a precisare la struttura del modello, e a riportarne i risultati.

Nel modello un gas è costituito di molecole, da assimilarsi a punti materiali. Le molecole hanno dimensioni trascurabili e interagiscono attraverso urti elastici. Negli urti sulle pareti del recipiente rimbalzano, cedendo impulso alla parete; ne segue che se questa è mobile, per essere mantenuta in posizione fissa richiede una forza esterna.

Non occorre fare ipotesi precise sulle dimensioni e sulle masse delle molecole; basta solo ammettere che siano molto piccole, e quindi molto numerose. Così numerose che la successione discreta di urti sulla parete non sia percepibile con strumenti macroscopici, che possono misurare quindi solo la *forza media* occorrente a trattenere la parete.

Questa forza media si calcola dal numero di urti per unità di tempo che la parete subisce, e dall'impulso scambiato in ogni urto. In realtà, poiché le molecole non avranno tutte la stessa velocità, l'impulso scambiato sarà diverso da caso a caso, ma quella che conta è la *media*; le molecole più veloci danno contributo maggiore per due ragioni:

- perché hanno impulso maggiore
- perché la frequenza dei loro urti è più alta.

Ne segue che la forza per unità di superficie è proporzionale al *quadrato* della velocità, ed è anche ovviamente proporzionale alla *densità numerica* delle molecole (numero di molecole per unità di volume) e alla loro *massa*:

$$P \propto \nu m \langle v^2 \rangle$$

dove  $\nu$  è la densità numerica,  $m$  la massa della singola molecola,  $\langle v^2 \rangle$  la media del quadrato della velocità.

Il calcolo dettagliato, che tralasciamo per brevità, serve solo a determinare il fattore di proporzionalità:

$$P = \frac{1}{3}\nu m\langle v^2 \rangle. \quad (55-1)$$

La (55-1) si chiama *equazione di Joule-Krönig-Clausius*, ed è stata ricavata attorno al 1856.

Si può trasformare la (55-1) scrivendo  $\nu = N/V$ , se  $N$  è il numero totale di molecole; si arriva così a

$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle v^2 \rangle$$

che possiamo confrontare con l'equazione di stato

$$PV = NkT.$$

Risulta

$$\frac{1}{3}m\langle v^2 \rangle = kT$$

che conviene riscrivere

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}kT.$$

Dunque *l'energia cinetica media di una molecola è proporzionale alla temperatura assoluta*, e più esattamente vale  $\frac{3}{2}kT$ .

Abbiamo dedotto questo risultato usando l'equazione di stato dei gas perfetti (che come sappiamo ha base sperimentale) ma possiamo invertire il discorso: se intendiamo la temperatura assoluta come una misura dell'energia cinetica media di una molecola, spieghiamo completamente le leggi dei gas.

Ma si può dire di più: nel nostro modello l'energia cinetica è l'unica energia posseduta dal gas, e perciò deve coincidere con l'energia interna. Dunque

$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT.$$

Così non solo si spiega come mai l'energia interna dipenda soltanto dalla temperatura, ma si può anche calcolare il calore molare: per  $n = 1$  mol

$$C_V = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2}R. \quad (55-2)$$

Confrontando la (55-2) coi dati sperimentali, che abbiamo riportato nel Cap. 48, si vede che l'accordo è eccellente per i gas monoatomici, che sono chiaramente quelli più vicini alle ipotesi del modello.

Concludiamo questo primo discorso osservando un aspetto caratteristico della teoria cinetica (e di tutta la meccanica statistica): l'intervento di *concetti statistici*, che finora si è manifestato solo nell'idea di considerare l'effetto *medio* degli urti. Si suppone che questo effetto medio sia stabile, ossia costante nel tempo, grazie al gran numero di molecole e al loro moto disordinato. Il risultato è che una grandezza macroscopica, la temperatura, è stata correlata all'energia

cinetica media delle molecole. Resta naturalmente sconosciuta (e per ora non interessante) l'effettiva distribuzione delle velocità delle molecole; si può però dare una stima di ordine di grandezza, e più esattamente quella che si chiama *velocità quadratica media*

$$\bar{v} \stackrel{\text{def}}{=} \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}.$$

Per esempio, considerando elio oppure argon a  $T = 300$  K si trova rispettivamente  $\bar{v} = 1.37 \cdot 10^3$  e  $4.3 \cdot 10^2$  m/s.

### Il teorema di equipartizione

L'interpretazione microscopica della temperatura apre la strada alla risoluzione di un altro problema: quello dell'*equilibrio termico*. Se due gas hanno temperature diverse, come avviene che dopo un certo tempo si mettono in equilibrio? Possiamo cominciare supponendo che i due gas vengano mescolati nello stesso recipiente; allora si deve dimostrare che *gli urti tendono a uguagliare le energie cinetiche medie*.

Vedremo al Cap. 57 che in realtà questo programma ha aperto nuovi gravi problemi; ma è relativamente semplice dimostrare che *l'equipartizione delle energie cinetiche è condizione necessaria per l'equilibrio*, ossia che solo se le energie cinetiche medie sono uguali la situazione si mantiene stabile.

Si suppone che gli urti siano elastici, come già detto, e che le molecole abbiano simmetria sferica. Si deve poi supporre che le distribuzioni delle velocità prima dell'urto siano casuali (questo è il punto più delicato: occorrerebbe un lungo ragionamento solo per spiegare l'esatto significato di questa ipotesi). Dopo di ciò, non c'è che fare alcuni passaggi per ottenere il risultato cercato. Per non interrompere il filo del discorso, rimandiamo la dimostrazione al prossimo capitolo.

In realtà parte delle ipotesi che abbiamo fatto servono solo a rendere il ragionamento quanto più elementare possibile: dopo la prima dimostrazione di Maxwell nel 1859, a partire dal 1868 Boltzmann fu in grado di provare il teorema di equipartizione sotto ipotesi molto più larghe. Restava comunque essenziale l'ipotesi che fu denominata "del caos molecolare," sulla quale torneremo nel Cap. 57. La dimostrazione di Boltzmann richiede strumenti a noi non accessibili, e non possiamo neppure indicarne la linea. La tesi tuttavia è la seguente:

*In condizioni di equilibrio statistico, quali che siano la struttura delle molecole e le loro interazioni, l'energia cinetica media vale  $\frac{1}{2}kT$  per ogni grado di libertà (meccanico) della molecola.*

I punti importanti da notare sono due:

- Non è più necessario che le molecole siano punti materiali; possiamo ad es. pensare a molecole biatomiche, i cui atomi possono ruotare e oscillare.

- Non occorre che sia presente solo energia cinetica; ma si osservi bene che il teorema di equipartizione *stabilisce il valor medio della sola energia cinetica, anche se esiste un'energia potenziale.*

### Confronto con i dati sperimentali

Vediamo subito l'applicazione del teorema di equipartizione a qualche caso semplice. Cominciamo con una molecola biatomica, che supponiamo formata da due atomi *legati rigidamente* (cioè a distanza fissa tra loro). Questa molecola ha 5 gradi di libertà, e perciò la sua energia cinetica media sarà  $\frac{5}{2}kT$ . Ne segue, ragionando come abbiamo fatto prima,  $C_V = \frac{5}{2}R$ . L'accordo con i dati sperimentali di certi gas biatomici ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ) è eccellente.

Se invece supponiamo che i due atomi possano oscillare attorno a una posizione di equilibrio (con moto approssimativamente armonico) avremo 6 gradi di libertà, e quindi un'energia cinetica media pari a  $3kT$ ; inoltre per il moto radiale sarà anche presente un'energia potenziale, che nell'oscillatore armonico ha lo stesso valore, in media nel tempo, di quella cinetica. Dunque l'energia totale della molecola non sarà  $\frac{5}{2}kT$  ma  $\frac{7}{2}kT$ , e ne seguirà  $E = \frac{7}{2}RT$ ,  $C_V = \frac{7}{2}R$ . Questo sembrerebbe più o meno il caso del cloro, ma . . .

Prima di accennare alle difficoltà, esaminiamo un altro caso: una molecola poliatomiche. Se supponiamo di nuovo fissate le distanze fra gli atomi, avremo un corpo rigido, con 6 gradi di libertà: allora  $E = 3RT$  e  $C_V = 3R$ . Stavolta i dati sperimentali non vanno troppo bene; si vede che non possiamo trattare le molecole come rigide. . .

È senza dubbio assai soddisfacente che la meccanica statistica sia in grado di fornire una previsione dei calori specifici, e che questa sia in molti casi in accordo coi fatti; in particolare è molto significativo che la teoria sia capace di ricavare da un lato l'equazione di stato dei gas, e dall'altro l'espressione dell'energia interna. Infatti noi sappiamo che queste sono legate grazie al secondo principio, e dunque cominciamo a intravedere la possibilità di una *spiegazione statistica del secondo principio*. Tuttavia esistono dei gravi problemi:

- Secondo questa teoria, *tutti* i gas biatomici debbono avere esattamente *lo stesso*  $C_V$ : la massa degli atomi o la forza della loro interazione non hanno alcuna importanza.
- In particolare, non è possibile pensare al legame rigido come caso limite di una “molla” molto dura: se il legame è rigido i gradi di libertà sono 5, ma se c'è una molla, per quanto dura, sono sempre 6.
- Per un dato gas, ossia per molecole fatte in un certo modo,  $C_V$  dev'essere *rigorosamente costante*, mentre i fatti dicono che per tutti i gas ci sono variazioni anche grandi con la temperatura.

## Il “congelamento” dei gradi di libertà

Queste difficoltà erano ben note fin dagli inizi della meccanica statistica, allo stesso Maxwell; ma sarebbero state risolte gradualmente solo nel nostro secolo, con lo sviluppo della meccanica statistica quantistica. In sostanza, si riducono tutte a un solo problema: sembra che alcuni gradi di libertà delle molecole siano più o meno “attivi,” per quanto riguarda il contributo all’energia interna, a seconda di condizioni al momento non troppo chiare.

Notiamo che in realtà il problema esiste anche per i gas monoatomici, per i quali abbiamo pensato che tutto tornasse bene. Infatti anche un atomo di elio o di argon non è un punto materiale: ha una struttura complicata, essendo fatto di un nucleo e di un certo numero di elettroni. Supponiamo pure di poter trattare il nucleo come un punto materiale: un atomo di He dovrebbe avere ben 9 gradi di libertà, e uno di Ar addirittura 57. Come mai tutti questi gradi di libertà non contano?

Ammesso (cosa che qui dobbiamo accettare senza discussione) che il teorema di equipartizione sia ineccepibile, la spiegazione va cercata altrove. Il problema, che alla fine del secolo scorso divenne noto come “congelamento dei gradi di libertà,” si risolve solo tenendo conto degli effetti quantistici.

Ricordiamo la discussione fatta nel Cap. 23, a proposito della quantizzazione dei livelli energetici. Abbiamo osservato allora che i livelli degli atomi distano dell’ordine di uno o più eV, e che quelli relativi alla vibrazione della molecola  $N_2$  hanno distanze di  $0.5 \cdot 10^{-19}$  J, pari a circa 0.3 eV. Se calcoliamo ora la grandezza  $kT$ , che in base al teorema di equipartizione è caratteristica delle energie di agitazione termica, a temperatura ambiente troviamo 0.025 eV, ossia un valore nettamente inferiore alle distanze dei livelli.

Il risultato è il seguente: a temperatura ambiente due molecole che si urtano hanno energie cinetiche che sono generalmente piccole rispetto alle distanze dei livelli; stando così le cose, l’urto non potrà eccitare una loro vibrazione, e perciò il corrispondente grado di libertà apparirà “congelato” agli effetti dell’energia interna.

Se poi in luogo di  $N_2$  prendiamo una molecola formata da atomi di massa maggiore (es.  $Cl_2$ ) troveremo frequenze di vibrazione più basse, quindi livelli più vicini, quindi maggiore probabilità di eccitazione per agitazione termica. Questo spiega perché il cloro abbia un calore specifico più vicino a quello previsto dalla teoria.

Inoltre, per una data molecola, l’eccitazione delle vibrazioni sarà tanto più probabile quanto più si sale con la temperatura; ci dobbiamo quindi aspettare che l’energia interna cresca più che proporzionalmente a  $T$ , e che parallelamente  $C_V$  non sia costante, ma aumenti: il che è proprio quanto accade in realtà. Per la stessa ragione, al diminuire della temperatura tutti i gradi di libertà fi-

niranno progressivamente per congelarsi, e quindi c'è da aspettarsi che *tutti i calori specifici tendano a zero con  $T$* .

Per le molecole monoatomiche non ci sono vibrazioni, ma solo i moti degli elettroni atomici, e questi hanno livelli sensibilmente più distanti: ecco perché la teoria classica, che tratta gli atomi come punti materiali, senza gradi di libertà interni, ha successo con i gas monoatomici.

S'intende che la meccanica statistica quantistica non si riduce a questi discorsi semiquantitativi, ma è in grado di spiegare perfettamente tutti i fatti osservati.

### La distribuzione delle velocità molecolari

Torniamo ora alla meccanica statistica classica, per ricordare un altro risultato centrale della teoria: la determinazione della legge di distribuzione delle velocità molecolari. Il problema è il seguente: per ora sappiamo che a una data temperatura l'energia cinetica media deve valere  $\frac{3}{2}kT$  (per un gas monoatomico). Ma questa media si può ovviamente ottenere in moltissimi modi, e ci si chiede se si possa dire qualcosa di come saranno distribuite le velocità delle molecole attorno a questa media. In termini semplici: che frazione delle molecole del gas ha velocità superiore al doppio di  $\bar{v}$ ? o inferiore alla metà? ecc. ecc.

Si può arrivare alla risposta in molti modi, ma uno semplice ed espressivo è il seguente. Riprendiamo l'osservazione fatta al Cap. 42, e riassunta nella (42-12): in un'atmosfera isoterma la densità decresce esponenzialmente con la quota

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right). \quad (55-3)$$

Noi siamo arrivati a questo risultato usando le leggi della statica dei fluidi e l'equazione di stato (macroscopica) dei gas perfetti, ma possiamo darne un'interpretazione microscopica: perché ci sono meno molecole in alto che in basso? Perché solo quelle più veloci riescono ad arrivare in alto, pur essendo rallentate dalla gravità.

Dunque ci dev'essere una relazione fra la diminuzione della densità con la quota e la distribuzione delle velocità a una quota fissata. Il ragionamento può essere portato avanti senza difficoltà, ma qui non lo faremo. Vogliamo solo notare che l'atmosfera è isoterma, per cui sarebbe sbagliato credere che nella parte alta le molecole abbiano in media velocità minori che in basso: è vero che ciascuna molecola rallenta quando sale, ma quelle troppo lente non arrivano affatto. Di conseguenza la distribuzione delle velocità è la stessa a tutte le quote.

A conti fatti, il risultato è il seguente: si può descrivere la distribuzione delle velocità con una misura nello spazio  $\mathcal{V}^3$  dei vettori velocità, e la sua densità

rispetto alla misura euclidea (volume) è

$$f = A \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right). \quad (55-4)$$

dove  $A$  è una costante di cui non occorre precisare il valore. Detto in altre parole: fissati degli assi cartesiani, scegliamo tre intervalli per le componenti della velocità di una molecola:

$$[v_x, v_x + \Delta v_x], \quad [v_y, v_y + \Delta v_y], \quad [v_z, v_z + \Delta v_z].$$

Allora se contiamo quante molecole hanno le componenti della velocità comprese in quegli intervalli, troveremo (a meno d'infinitesimi di ordine superiore) un numero proporzionale a

$$e^{-mv^2/2kT} \Delta v_x \Delta v_y \Delta v_z.$$

La (55-4) è universalmente nota come *distribuzione di Maxwell*.

Come abbiamo già ricordato, ai tempi di Maxwell non esistevano prove sperimentali dirette dell'esistenza delle molecole, e perciò tanto meno ce ne potevano essere sulla correttezza della distribuzione di velocità da lui prevista. In questo secolo le cose sono progressivamente cambiate: negli anni '20 i primi esperimenti di Stern coi *fasci atomici* fornivano la verifica cercata, e oggi le numerose applicazioni dei fasci atomici, specialmente accoppiate alla spettroscopia laser, non lasciano dubbi sulla validità della teoria.

### La distribuzione di Boltzmann

Si noterà la somiglianza fra la (55-3) e la (55-4): l'unica differenza è che nella (55-4) troviamo l'energia cinetica delle molecole al posto dell'energia potenziale che appare nella (55-3). Questa somiglianza da un lato deriva dal modo come abbiamo ricavato la (55-4) (per studiare il comportamento del gas nel campo della gravità abbiamo usato la conservazione dell'energia); ma ciò che più conta è che in realtà (55-3) e (55-4) sono casi particolari — come dimostrò in seguito Boltzmann — di un'unica legge generale, valida per molecole comunque fatte, e in presenza di forze esterne qualsiasi (purché conservative): la densità della distribuzione *nello spazio delle fasi* è

$$f = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (55-5)$$

dove ora  $E$  indica l'energia della singola molecola (cinetica più potenziale, contando tanto le forze esterne quanto quelle interne). La (55-5) si chiama *distribuzione di Boltzmann*.

È utile tener presente che sebbene Boltzmann non potesse immaginare la meccanica quantistica, la (55-5) conserva intatta la sua validità anche in ambito quantistico: basta sostituire all'espressione "densità della distribuzione nello spazio delle fasi" l'altra: "probabilità di occupazione dei diversi stati quantici." Questo ci permette di tradurre in termini quantitativi le considerazioni fatte sopra circa la "probabilità di eccitazione dei livelli." Ad esempio, per la molecola di azoto a temperatura ambiente si trova che il rapporto delle probabilità di trovare la molecola nel primo livello eccitato  $E_1$  di vibrazione a quella dello stato fondamentale  $E_0$  è

$$\exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{kT}\right) = 6 \cdot 10^{-6}.$$

Ecco che cosa vuol dire "grado di libertà congelato": neppure una molecola su 100 000 a temperatura ambiente si trova nel primo stato eccitato, e proporzionalmente meno se ne trovano negli stati di energia superiore!

### Applicazione agli spettri stellari

La potenza esplicativa di queste poche idee è molto alta: a titolo di esempio, vogliamo accennare qui alla spiegazione di un fatto noto da tempo relativamente agli spettri stellari.

Sebbene l'idrogeno sia l'elemento dominante in tutte le stelle "ordinarie," le righe di assorbimento dell'idrogeno non sono presenti nella luce emessa da tutte le stelle: in particolare né nelle stelle molto calde (classi O, B) né in quelle "molto" (si fa per dire) fredde (classi K, M). Tali righe sono invece assai intense nelle classi intermedie (A, F). Il Sole, di classe G, si trova a metà strada.

Per spiegare questo fatto basta guardare la disposizione dei livelli energetici dell'atomo d'idrogeno (fig. 55-1): la distanza dal fondamentale al primo eccitato è circa 10 eV, e facendo i calcoli si vede che la luce assorbita in quella transizione sta nel lontano ultravioletto ( $\lambda = 122$  nm). Ne segue che se gli atomi d'idrogeno presenti nello strato esterno della stella (l'atmosfera) si trovano nello stato fondamentale, essi non potranno assorbire la radiazione che proviene dall'interno della stella nell'intervallo di lunghezze d'onda visibile ai nostri occhi, e la stella non mostrerà righe d'assorbimento dell'idrogeno nel visibile.

Invece la distanza fra il primo e il secondo livello eccitato è molto minore, e corrisponde a una lunghezza d'onda ( $\lambda = 656$  nm) che si trova nella zona rossa della luce visibile. Dunque se nell'atmosfera della stella ci sono atomi nel primo livello eccitato, questi produrranno una riga d'assorbimento nel rosso (la cosiddetta riga  $H_\alpha$ ) e altre — di lunghezza d'onda più corta ma sempre nel visibile — passando agli stati eccitati successivi al secondo.

Questo però accade solo se la temperatura dell'atmosfera stellare è sufficientemente alta, ma non troppo. Infatti a temperatura molto alta gran parte degli



atomi si trovano nei livelli superiori, o sono addirittura ionizzati; in entrambi i casi non sono più in grado di assorbire luce visibile.

Dunque perché nello spettro della stella siano ben visibili le righe di assorbimento dell'idrogeno occorre che la temperatura dell'atmosfera stellare sia abbastanza alta (in modo che vi siano molti atomi nel primo livello eccitato) ma non così alta che gran parte degli atomi siano finiti ai livelli superiori, o siano stati addirittura ionizzati. La teoria completa mostra che la temperatura più favorevole è intorno a  $10^4$  K: si tratta delle stelle di classe A, come Sirio.

## Il “quantum ladder”

Gli aspetti quantistici che abbiamo esaminato hanno paradossalmente grande importanza per il fondamento stesso della meccanica statistica classica. Abbiamo già visto che ai fini dei calori specifici una molecola monoatomica può essere trattata come un punto materiale: ciò accade solo perché i suoi livelli più alti sono così lontani dal fondamentale che la loro eccitazione è altamente improbabile (alle temperature ordinarie, ma non all'interno di una stella!)

Ma anche nei casi in cui occorre tener conto della struttura interna di un atomo (come appunto in una stella) potremo ancora trattare il nucleo come privo di gradi di libertà interni: questo perché le energie di eccitazione dei livelli nucleari sono dell'ordine di  $10^6$  volte quelle dei livelli atomici. Ne segue che solo in condizioni estreme (per es. la parte centrale di una stella, dove la temperatura raggiunge e supera  $10^7$  K) dovremo preoccuparci della possibilità di *reazioni nucleari*, che anche in quelle condizioni sono eventi poco frequenti, salvo il caso di processi esplosivi (supernovæ).

Proseguendo: le particelle che costituiscono i nuclei (*nucleoni*) possono essere trattate come elementari, finché non si sale ancora qualche ordine di grandezza nelle temperature: cosa che nell'Universo attuale non accade mai, e può essere accaduta solo durante il “big bang.”

Questa gerarchia di complessità delle strutture microscopiche, che si presentano ben separate l'una dall'altra, dipende da una circostanza fortunata: la grande differenza fra i diversi ordini di grandezza delle distanze dei livelli, a seconda delle dimensioni della struttura. Per questa situazione è stato coniato il termine di “quantum ladder” (scala quantica), che sta a indicare che in ogni scalino possiamo disinteressarci dello scalino superiore. La scala quantica è conseguenza delle leggi fondamentali della meccanica quantistica, e d'altra parte è grazie ad essa che possiamo pensare agli atomi come punti materiali nella teoria cinetica, ecc.: dunque vediamo che uno dei più grandi successi della fisica classica (l'interpretazione microscopica dei fenomeni termodinamici) si regge su di un fatto essenzialmente quantistico.

## 56. Il teorema di equipartizione

Questo capitolo è dedicato a una dimostrazione elementare del teorema di equipartizione. Rivediamo le ipotesi: supponiamo di avere, in uno stesso recipiente, due gas diversi, composti di molecole rispettivamente di masse  $m_1$  e  $m_2$ , che schematizziamo come punti materiali. Sappiamo che fra i due gas si raggiunge l'*equilibrio termico*, che riteniamo dovuto ai continui urti fra le due specie di molecole: vogliamo dimostrare che in tali condizioni necessariamente *le energie cinetiche medie dei due gas sono uguali*, nonostante le diverse masse.

### Relazioni fra gli impulsi

Consideriamo l'urto (elastico) di due molecole  $m_1$  e  $m_2$ :  $\vec{p}_1, \vec{p}_2$  siano gli impulsi prima dell'urto,  $\vec{q}_1, \vec{q}_2$  quelli dopo l'urto. Indichiamo poi con  $\vec{P}$  l'impulso totale (che non cambia nell'urto), con  $\vec{p}'$  l'impulso della molecola 1 nel riferimento  $K'$  del centro di massa *prima* dell'urto, con  $\vec{q}'$  quello *dopo* l'urto. Avremo

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \vec{p}_1 + \vec{p}_2 = \vec{q}_1 + \vec{q}_2 \\ \vec{p}' &= \frac{m_2 \vec{p}_1 - m_1 \vec{p}_2}{m_1 + m_2} \\ \vec{q}' &= \frac{m_2 \vec{q}_1 - m_1 \vec{q}_2}{m_1 + m_2}.\end{aligned}$$

Conviene esprimere  $\vec{p}_1$  in funzione di  $\vec{P}, \vec{p}'$ , e lo stesso per  $\vec{p}_2$ :

$$\vec{p}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{P} + \vec{p}', \quad \vec{p}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{P} - \vec{p}'; \quad (56-1)$$

analogamente per le grandezze dopo l'urto:

$$\vec{q}_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{P} + \vec{q}', \quad \vec{q}_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{P} - \vec{q}'. \quad (56-2)$$

La conservazione dell'energia, scritta in  $K'$ , richiede  $|\vec{q}'| = |\vec{p}'|$ ; invece non sappiamo niente della direzione di  $\vec{q}'$ .

### La condizione di equilibrio

Il teorema che vogliamo dimostrare parla di una condizione che deve valere quando fra i due gas si è raggiunto l'equilibrio termico. In questo stato nel sistema non avvengono più trasformazioni, e quindi in particolare non cambia più la distribuzione delle velocità. Ancora più in particolare, ne segue che i valori medi, calcolati su tutte le molecole, di una qualsiasi grandezza non cambiano per effetto degli urti. Applicando tale condizione al quadrato del modulo dell'impulso:

$$\langle |\vec{p}'|^2 \rangle = \langle |\vec{q}'|^2 \rangle \quad (56-3)$$

(analogamente per il secondo gas). Questo sarà il nostro punto di partenza.

Usando le (56-1), (56-2) la (56-3) si trasforma in

$$\left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 \langle P^2 \rangle + \frac{2m_1}{m_1+m_2} \langle \vec{P} \cdot \vec{p}' \rangle + \langle p'^2 \rangle = \left(\frac{m_1}{m_1+m_2}\right)^2 \langle P^2 \rangle + \frac{2m_1}{m_1+m_2} \langle \vec{P} \cdot \vec{q}' \rangle + \langle q'^2 \rangle$$

e ricordando che  $q' = p'$  questa si semplifica:

$$\langle \vec{P} \cdot \vec{p}' \rangle = \langle \vec{P} \cdot \vec{q}' \rangle. \quad (56-4)$$

Scegliamo un SC con l'asse  $z$  nella direzione e verso di  $\vec{p}'$ , l'asse  $x$  positivo nel semipiano che contiene  $\vec{P}$ , e l'asse  $y$  di conseguenza. Allora la (56-4) diventa

$$\langle P_z p' \rangle = \langle P_x q'_x \rangle + \langle P_z q'_z \rangle.$$

Osserviamo ora che il primo termine a secondo membro è zero, perché su molti urti valori positivi e negativi di  $q'_x$  sono ugualmente probabili; dunque

$$\langle P_z p' \rangle = \langle P_z q'_z \rangle. \quad (56-5)$$

Ma se le molecole si urtano,  $\vec{p}'$  e  $\vec{q}'$  (che hanno per forza lo stesso modulo) avranno direzioni differenti, per cui sarà di certo  $q'_z < p'$ . Sembra quindi impossibile soddisfare la (56-5), ma non è così. Per capirlo, dobbiamo però affrontare un altro aspetto del problema.

### Il caos molecolare: prima parte

Indichiamo con  $\vartheta$  l'angolo fra  $\vec{P}$  e  $\vec{p}'$ , con  $\vartheta'$  quello fra  $\vec{p}'$  e  $\vec{q}'$ . Allora la (56-5) si può scrivere:

$$\langle P p' \cos \vartheta \rangle = \langle P \cos \vartheta q' \cos \vartheta' \rangle$$

o anche

$$\langle P p' \cos \vartheta (1 - \cos \vartheta') \rangle = 0 \quad (56-6)$$

(ricordiamo che  $q' = p'$ ).

L'espressione di cui va fatto il valor medio è il prodotto di due fattori:  $P p' \cos \vartheta$  e  $1 - \cos \vartheta'$ , che hanno significato molto diverso. Il primo fattore riguarda gli impulsi delle due molecole *prima dell'urto*, mentre il secondo dipende dalle modalità dell'urto, perché  $\vartheta'$  è l'angolo tra gli impulsi *prima e dopo l'urto nel riferimento del centro di massa*.

Possiamo supporre che le modalità dell'urto (che dipendono dalle forze che agiscono tra le molecole e dalle loro traiettorie iniziali) varino da un urto all'altro in modo casuale, e in modo del tutto indipendente dall'impulso totale del sistema.

In altre parole: se prendiamo molte coppie di molecole, tutte con gli stessi  $\vec{P}$ ,  $\vec{p}'$ , gli urti avvengono in modo casuale, senza relazione con l'angolo fra  $\vec{P}$  e  $\vec{p}'$ . Del resto questa è un'applicazione del principio di relatività: l'urto nel riferimento del centro di massa non dipende da come si muove il centro di massa.

Ciò equivale a dire che i due fattori *sono variabili casuali indipendenti*, per cui il valor medio del loro prodotto è uguale al prodotto dei valori medi. Questa prima espressione dell'ipotesi del *caos molecolare* ci porta dunque a scrivere la (56-6) così:

$$\langle Pp' \cos \vartheta \rangle \langle 1 - \cos \vartheta' \rangle = 0.$$

Ma il secondo fattore non può essere zero, perché  $\vartheta'$  nell'urto sarà più o meno grande, ma non nullo, e quindi

$$\langle Pp' \cos \vartheta \rangle = 0$$

che possiamo riscrivere

$$\langle \vec{P} \cdot \vec{p}' \rangle = 0.$$

Sostituendo in questa le espressioni di  $\vec{P}$ ,  $\vec{p}'$  date all'inizio, troviamo

$$m_2 \langle p_1^2 \rangle - m_1 \langle p_2^2 \rangle + (m_2 - m_1) \langle \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 \rangle = 0.$$

### **Il caos molecolare: seconda parte**

L'ipotesi che l'insieme dei moti delle molecole sia disordinato ci porta ad assumere che le direzioni delle molecole che si urtano sono disposte a caso: allora  $\langle \vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2 \rangle = 0$  e si arriva a

$$m_2 \langle p_1^2 \rangle - m_1 \langle p_2^2 \rangle = 0$$

che possiamo riscrivere dividendola per  $2m_1m_2$ :

$$\frac{\langle p_1^2 \rangle}{2m_1} = \frac{\langle p_2^2 \rangle}{2m_2}.$$

La (56-7) esprime proprio la tesi del teorema: le energie cinetiche medie delle molecole dei due gas debbono essere uguali.

## 57. Il problema dell'irreversibilità

Nel Cap. 55 abbiamo lasciato in sospeso un problema: come si spiega la tendenza verso l'equilibrio? Sebbene l'equilibrio termico sia forse il caso più evidente, non è il più semplice da studiare; noi qui ci occuperemo quindi di una situazione diversa, che presenta al fondo gli stessi problemi, ma è molto più facile visualizzare e schematizzare.

### L'espansione di un gas nel vuoto

Riprendiamo in considerazione un esempio già incontrato più volte: il recipiente consistente di due parti di ugual volume, che comunicano attraverso un rubinetto (fig. 57-1). Inizialmente la parte A contiene un gas, mentre la parte B è vuota. Si apre il rubinetto, e si vede che il gas passa da A a B, finché la pressione non è la stessa.

Abbiamo a che fare con una tipica trasformazione irreversibile, in cui il sistema tende verso l'equilibrio; e si noti che a differenza di un sistema meccanico (come un pendolo) in questi casi non si hanno mai oscillazioni. Pensando al gas come costituito da una miriade di molecole in continuo movimento, è ovvio il perché della diffusione, cioè del fatto che quando si apre la comunicazione fra A e B il gas passa dalla parte piena a quella vuota: le molecole si muovono in tutte le direzioni, e perciò ce ne saranno sempre un certo numero che “trovano la strada” del foro di comunicazione, l'attraversano, e passano nello spazio di destra.

Si può anche capire perché si arriva a un equilibrio: finché in A ci sono più molecole che in B, il numero di molecole che passano in un dato tempo da A a B sarà maggiore del numero di quelle che fanno il percorso inverso: quindi il numero di molecole in A dovrà diminuire, e aumenterà invece quello in B. Quando i numeri saranno divenuti uguali, saranno anche uguali i numeri delle molecole che transitano per il foro nei due sensi, e perciò non si avranno più cambiamenti nel numero totale in ciascun volume.

Queste considerazioni intuitive dovrebbero ora essere rese più rigorose, con un'analisi accurata del comportamento del nostro modello di gas. Dovremmo considerare tutte le molecole che costituiscono il gas, fissarne le posizioni e le velocità iniziali, e poi seguirne il moto: ci aspettiamo di ritrovare, in forma più precisa, i risultati che abbiamo prima enunciato in modo un po' vago. Il problema non può essere affrontato in un caso realistico, a causa dell'enorme numero di molecole; ma non è troppo difficile tentare una “simulazione” con un “gas” ultrasemplificato, composto — poniamo — di sole 10 o 100 molecole.

Se si esegue il calcolo, si può rappresentare il risultato in un grafico, che mostri a intervalli di tempo fissati quante molecole ci sono in ciascuna parte del recipiente: si otterrà qualcosa del genere di fig. 57-2. Detto  $N$  il numero totale di

molecole,  $N_A$  il numero di quelle presenti in A a un certo istante,  $N_B = N - N_A$  il numero di quelle presenti in B, nel grafico si distinguono chiaramente due fasi:

- a) una fase iniziale in cui  $N_A$  diminuisce (e ovviamente  $N_B$  aumenta)
- b) una fase successiva, in cui  $N_A$  e  $N_B$  fluttuano attorno al valore di equilibrio senza mostrare alcuna tendenza definita.

L'esistenza di queste fluttuazioni attorno all'equilibrio è un fenomeno inatteso, e che sembra non corrispondere al comportamento reale di un gas: forse il nostro modello è inadeguato?

### Un modello probabilistico

Tornando alla fase a), possiamo intanto chiederci se si può dare una spiegazione semplice di quello che si vede, cioè se si può calcolare di quanto dovrebbe cambiare  $N_A$  da un istante al successivo. La risposta è sì, se supponiamo che in sostanza il comportamento delle molecole sia *casuale*, ossia che ciascuna molecola abbia una determinata *probabilità*, indipendentemente dalle altre, di passare da A a B o viceversa in un dato intervallo di tempo.

Ecco come si procede. Supponiamo di "fotografare" il gas a uguali intervalli di tempo, e indichiamo con  $N_{Ak}$  il valore di  $N_A$  al passo  $k$  (quindi  $N_{Bk} = N - N_{Ak}$ ). Se  $p$  è la probabilità che una molecola attraversi il foro di comunicazione, il numero delle molecole che passano da A a B nell'intervallo successivo sarà  $N_{Ak} p$  e quello delle molecole che fanno il passaggio inverso  $N_{Bk} p$ . Dopo il passo  $k + 1$  avremo dunque:

$$N_{A,k+1} = N_{Ak} - N_{Ak} p + N_{Bk} p.$$

Conviene studiare, anziché  $N_A$ , il suo scostamento  $n$  dal valore di equilibrio, che è  $N/2$ :

$$n = N_A - \frac{1}{2}N.$$

Si calcola allora facilmente:

$$n_{k+1} = n_k (1 - 2p). \tag{57-1}$$

Un'avvertenza va fatta a questo punto: tutte queste formule, per come sono state ricavate, si riferiscono solo a *valori medi*. Infatti il numero di molecole che passano da A a B non sarà mai esattamente  $N_{Ak} p$ , ma potrà fluttuare attorno a questo valore, e così per tutto il resto del calcolo. Riscriveremo perciò la (57-1) con un soprasegno alle  $n$ , per ricordare che si tratta di valori medi di variabili casuali:

$$\bar{n}_{k+1} = \bar{n}_k (1 - 2p). \tag{57-2}$$

Dalla (57-2) si vede che la successione  $\{\bar{n}_k\}$  è una progressione geometrica (decrescente) di ragione  $1 - 2p$ : possiamo perciò scrivere senz'altro:

$$\bar{n}_k = \bar{n}_0 (1 - 2p)^k, \quad \bar{n}_0 = \frac{1}{2}N.$$

Dunque  $N_A$  tende al valore di equilibrio in modo esponenziale: possiamo allora definire il *tempo di rilassamento*  $\tau$  come il tempo dopo il quale lo scostamento dall'equilibrio si è ridotto di un fattore  $e$ .

Passiamo ora a discutere la fase *b*) della nostra simulazione. La cosa più interessante è di esaminare in dettaglio le fluttuazioni che la caratterizzano. Conviene misurare le fluttuazioni mediante lo *scarto quadratico medio*; a titolo di esempio, una simulazione a calcolatore, con  $N = 100$ ,  $p = 0.1$  ha fornito i seguenti risultati:

$$N_{A \text{ eq}} = 49.556 \quad \sigma = 4.986$$

cioè una fluttuazione vicina al 10% del valore di equilibrio.

Anche qui possiamo ritrovare gli stessi risultati per via teorica. È chiaro in primo luogo che il valore teorico di  $N_{A \text{ eq}}$  è  $N/2$ , cioè 50. Quanto a  $\sigma$ , procediamo così: all'equilibrio ogni molecola ha la stessa probabilità ( $1/2$ ) di essere in A oppure in B, e le posizioni delle singole molecole sono indipendenti. Perciò  $N_A$  ha una distribuzione binomiale, e la probabilità di  $N_A = N/2$  vale

$$P(N_A = \frac{1}{2}N) = \binom{N}{N/2} 2^{-N}.$$

Lo s.q.m. teorico è

$$\sigma = \sqrt{N \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2}} = \frac{1}{2}\sqrt{N}$$

cioè nel nostro caso esattamente 5.

Se accettiamo per il momento l'ipotesi che il modello sia adeguato al fenomeno che c'interessa (fra poco discuteremo questo punto) siamo costretti ad ammettere che non si può parlare di uno stato di equilibrio ben definito in senso microscopico: sono ugualmente buoni, come stati di equilibrio, tutti gli stati microscopici che stanno dentro le fluttuazioni. Dunque *lo stato di equilibrio è definito soltanto in senso macroscopico*, e ad esso corrisponde *un insieme* di stati microscopici.

### Realtà delle fluttuazioni

Affrontiamo ora il problema dell'adeguatezza del modello. Poiché esso prevede delle fluttuazioni che non ci aspettavamo, e che nei casi concreti non si vedono mai, dobbiamo chiederci: in che cosa gli esempi reali differiscono dal modello? in quali condizioni sperimentali potremmo aspettarci fluttuazioni osservabili? La differenza più evidente fra il modello e un caso reale sta nel valore di  $N$ : vediamo dunque come le fluttuazioni dipendono da  $N$ .

Dalla teoria si è visto che  $\sigma$  è proporzionale a  $\sqrt{N}$ , per cui l'importanza relativa delle fluttuazioni, data da  $\sigma/N_{A \text{ eq}}$ , va come  $1/\sqrt{N}$ . È questo rapporto che c'interessa, perché nel caso del gas non possiamo contare le molecole, ma solo vedere variazioni di densità o di pressione fra le due parti del recipiente;

e chiaramente la variazione relativa di entrambe le grandezze è uguale alla variazione relativa del numero di molecole. Dunque con  $10^4$  molecole già dobbiamo aspettarci fluttuazioni 10 volte più piccole (in senso relativo), cioè solo dell'1%. Ma  $10^4$  è ancora un numero molto piccolo per le molecole di un gas: se prendiamo un valore più ragionevole, ad es.  $10^{20}$ , otteniamo  $\sigma/N_{A\text{ eq}} = 10^{-10}$ . Per vedere le fluttuazioni bisogna riuscire a rivelare differenze di pressione dell'ordine di  $10^{-10}$ , che è una sensibilità estremamente elevata e non realizzabile in pratica.

Possiamo così concludere che non c'è disaccordo fra il modello e il comportamento dei sistemi reali, perché *le fluttuazioni che il modello probabilistico prevede sono al di fuori della portata delle osservazioni* sui sistemi reali.

È però naturale chiedersi se non si possa proprio dire di più: non ci sarà qualche situazione particolare in cui le fluttuazioni sono insolitamente grandi, o i metodi di misura molto sensibili, così da permettere di rivelarle?

In realtà ciò è possibile in alcuni casi; tuttavia per comprendere gli esempi che faremo occorre una premessa. La nostra discussione è stata centrata sul caso dell'espansione di un gas perché è il più semplice, ma i risultati che abbiamo mostrato sono assai più generali: *qualunque equilibrio termodinamico ha significato statistico, ed è soggetto a fluttuazioni*. Possiamo quindi ricorrere a qualsiasi esempio di equilibrio per illustrare il punto, e per cercare fluttuazioni osservabili.

*Esempio 1:* Riprendiamo in esame il pendolo di cui si è detto più volte. Anche qui abbiamo a che fare con una tendenza all'equilibrio: l'energia (cinetica più potenziale) del pendolo si trasferisce all'aria circostante, e va ad aumentarne l'energia interna. È facile vedere che l'entropia del sistema (pendolo + aria) aumenta. Se le considerazioni che abbiamo fatto sono giuste, un pendolo non dovrebbe mai fermarsi del tutto, ma dovrebbe continuare a oscillare irregolarmente e con ampiezza piccolissima attorno alla posizione di equilibrio stabile. Questo non si riesce a vederlo in un pendolo vero e proprio, ma è osservabile e misurabile su sistemi oscillanti sufficientemente delicati, come le bilance di torsione, i galvanometri, ecc.

È da notare che le fluttuazioni nella posizione di un sistema oscillante possono essere interpretate direttamente come l'effetto dell'urto irregolare delle molte molecole del gas in cui il sistema è sospeso: in questo senso il fenomeno è strettamente imparentato col moto browniano. Non solo: possiamo anche vederle come un esempio del teorema di equipartizione: il pendolo è una "molecola gigante" all'interno del gas, e anche ad essa spetta una quota di energia cinetica, pari in media a  $\frac{1}{2}kT$ . Da qui è facile stimare l'ampiezza (quadratica media) delle oscillazioni.

*Esempio 2:* Pensiamo ora a un condensatore che si scarica su di un resistore. Anche qui dovremo aspettarci delle fluttuazioni, e la d.d.p. ai capi del condensatore (e anche del resistore) non dovrebbe andare esattamente a zero, ma mantenere



piccole variazioni intorno a tale valore. A causa dell'irregolarità e della piccolezza delle fluttuazioni, non possiamo sperare di rivelarle con un comune voltmetro: occorrerà un amplificatore a basso rumore (cioè che non introduca per suo conto fluttuazioni notevoli di altra origine). Non ci sono difficoltà particolari con la tecnica odierna.

Anche in questo caso il teorema di equipartizione ci permette una stima dell'effetto: occorre solo sapere che il condensatore equivale per questo problema a un sistema meccanico con un grado di libertà, e la sua energia equivale a energia cinetica. La cosa si può capire osservando che la presenza della resistenza è un effetto dissipativo analogo alla resistenza del mezzo nel moto di un punto materiale; e l'analogia si spinge fino all'identità delle equazioni. Infatti per la scarica del condensatore possiamo scrivere

$$C \frac{dV}{dt} = -\frac{V}{R},$$

che ha la stessa forma di

$$m \frac{dv}{dt} = -kv.$$

L'energia di un condensatore carico è  $\frac{1}{2}CV^2$ , del tutto analoga a  $\frac{1}{2}mv^2$ : eguagliando il suo valor medio a  $\frac{1}{2}kT$  si ottiene

$$\bar{V} = \sqrt{\frac{kT}{C}}.$$

Diamo un'idea delle grandezze in gioco: per un condensatore di 100 pF a temperatura ambiente la d.d.p. da rivelare ha un valore efficace di  $6 \mu\text{V}$ .

Se si manda l'uscita dell'amplificatore a un altoparlante si sente un fruscio caratteristico, che si chiama "rumore termico" perché la sua origine sta nell'agitazione termica. Per estensione, è invalso l'uso di chiamare "rumore" tutte le fluttuazioni, anche in casi in cui non si sente niente perché non ci sono altoparlanti. Il rumore termico è il limite ultimo alla rivelazione di segnali deboli, e costituisce ad es. la difficoltà tecnica principale nella radioastronomia.

### Fluttuazioni e tendenza all'equilibrio

Ora che abbiamo visto la realtà delle fluttuazioni, possiamo chiederci se non potrebbe qualche volta accadere che una fluttuazione più grande delle altre riporti il sistema nello stato di non equilibrio da cui è partito. Così nel nostro modello di gas con 100 molecole, queste non potrebbero tornare tutte in A? È facile calcolare la probabilità di un simile evento: si trova  $2^{-100}$  che è meno di  $10^{-30}$ . Supponiamo di condurre la simulazione su di un calcolatore ultraveloce, capace di calcolare un passo in un nanosecondo: dovremmo sempre aspettare qualcosa come  $10^{21}$  secondi per avere una probabilità notevole di vedere tutte

le molecole da una stessa parte. Ma  $10^{21}$  secondi sono più di  $10^{13}$  anni, mentre l'età dell'Universo è stimata intorno a  $10^{10}$  anni: dunque si tratta di un evento irrealizzabile. E questo con sole 100 molecole!

Si conclude che *le fluttuazioni non possono portare il sistema fuori dello stato di equilibrio*, e perciò non mettono in crisi la tendenza all'equilibrio. Esse hanno per conseguenza soltanto che l'equilibrio non dev'essere pensato come statico, ma affetto da continui, piccoli e rapidi cambiamenti. Questo discorso ci porta però a un altro problema: se è vero che le fluttuazioni non alterano la tendenza all'equilibrio, neppure la spiegano. Dunque da dove viene questa tendenza generale?

Per capire meglio il problema torniamo alla fig. 57-2, che mostrava sia l'andamento del sistema verso l'equilibrio, sia le fluttuazioni. La fig. 57-3 consiste di due parti: quella di sopra è semplicemente il seguito della fig. 57-2, e non presenta niente di strano: si vedono le solite fluttuazioni che abbiamo già discusse. La parte inferiore sembra del tutto simile, e potrebbe essere la continuazione di quella superiore; ma se la si guarda con attenzione, si può verificare che si tratta dello stesso grafico di sopra, disegnato con l'asse delle ascisse invertito. Nonostante questa inversione, esso appare del tutto verosimile: ciò esprime il fatto che *nello stato di equilibrio non si può distinguere il passato dal futuro*. Naturalmente se immaginiamo d'invertire la fig. 57-2 otterremo invece qualcosa di ben diverso, che anche a occhio nudo giudicheremmo contrario all'esperienza: il gas che piano piano, spontaneamente, se ne torna nel volume A!

Tuttavia le cose sono ancora più complicate: la simmetria delle fluttuazioni all'equilibrio, e l'irreversibilità della tendenza all'equilibrio, sono intrecciate più intimamente di quanto non sia apparso finora. Per verificarlo, poniamoci una domanda: se a un certo istante il nostro sistema ha un  $N_A$  diverso dal valore di equilibrio, cioè un  $n \neq 0$ , che cosa si può dire del valore di  $n$  al passo successivo?

Possiamo cercare la risposta in una simulazione più lunga, che contenga ad es. 5000 passi. Scegliamo  $n = 4$ , prendiamo tutti i punti che hanno dato questo valore, e andiamo a calcolare la media dei valori che si ottengono per ciascun caso al passo successivo: si trova 3.3. Ripetiamo il procedimento con altri valori di  $n$ , e riportiamo tutti i risultati così ottenuti in un grafico, con  $n$  in ascissa e in ordinata la media degli  $n$  al passo successivo (che chiameremo  $\bar{n}'$ ). Il grafico in fig. 57-4 mostra  $\bar{n}'$  in funzione di  $n$ .

Si vede che i punti ottenuti si dispongono all'incirca su di una retta, e che la pendenza della retta è nettamente minore di 1. Questo significa che  $n'$  è in media minore di  $n$ , cioè che una fluttuazione presente a un dato passo tende in media a ridursi al passo successivo. Non si dovrebbe dire che questa è una prova d'irreversibilità, che permette di distinguere il verso positivo del tempo da quello negativo?

Facciamo allora la controprova. Scegliamo ancora un valore di  $n$  (che però chiameremo  $n'$ , per motivi che vedremo fra poco) e andiamo a vedere il valore della fluttuazione al passo *precedente*; calcoliamone la media  $\bar{n}$  e facciamone il grafico in funzione di  $n'$ : si ottiene la fig. 57-5, che non potremmo distinguere dalla fig. 57-4. La fig. 57-5 s'interpreta dicendo che una fluttuazione presente a un dato passo "tende a ridursi al passo precedente," oppure — per esprimersi in modo più naturale — che essa proviene in media da una fluttuazione di minore ampiezza.

Per quanto paradossale possa sembrare, questo risultato non ha niente di assurdo. Notiamo intanto che i due grafici non si ottengono l'uno dall'altro scambiando gli assi, perché rappresentano relazioni diverse: il primo dà la media di  $n'$  in funzione di  $n$ , il secondo la media di  $n$  in funzione di  $n'$ . In sostanza, quello che i due grafici ci dicono è che se si fissa un certo  $n$ , troveremo in media che tanto il valore al passo precedente quanto quello al passo successivo sono minori di  $n$ . Semplificando un po', potremmo dire che tutto dipende dal fatto che le fluttuazioni più grandi sono meno frequenti di quelle più piccole.

La fig. 57-4 e la fig. 57-5 c'insegnano dunque che *il comportamento statistico delle fluttuazioni non è asimmetrico nel tempo*, e che questo non è in contraddizione col fatto che una volta che il sistema sia stato portato lontano dall'equilibrio, tende a tornarvi. Ma c'insegnano anche che dire "un sistema tende allo stato di equilibrio perché questo è lo stato più probabile" è una semplificazione un po' troppo grossolana.

## Modello probabilistico e modello meccanico

Riassumiamo quanto abbiamo visto finora.

1. L'equilibrio macroscopico è una continua fluttuazione fra stati microscopici: perciò lo stato (macroscopico) di equilibrio va definito come un insieme di molti stati microscopici tra loro indistinguibili.
2. Uno stato non di equilibrio è molto fuori delle fluttuazioni, cioè la probabilità che lo si possa raggiungere in seguito a una fluttuazione è trascurabile.
3. Se uno stato è abbastanza lontano dall'equilibrio, è praticamente certo che nell'evoluzione successiva ci si avvicinerà; ma questo non implica, come potrebbe sembrare, una dissimmetria nel verso del tempo.
4. La grandezza delle fluttuazioni si riduce al crescere del numero di particelle costituenti il sistema: per sistemi macroscopici solo in casi speciali è possibile rivelarle.

Se dimentichiamo il programma con cui siamo partiti, possiamo ritenerci soddisfatti: abbiamo acquisito una ragionevole comprensione del significato dello stato di equilibrio, e del perché un sistema tenda spontaneamente a tale stato. Tuttavia per arrivare a questo punto abbiamo abbandonato a un certo punto il nostro progetto originario, che era quello di dare una spiegazione *meccanica* della tendenza all'equilibrio.

I nostri ragionamenti sono stati basati su di un modello *probabilistico*: il punto di svolta è stato quando abbiamo detto: “supponiamo che in sostanza il comportamento delle molecole sia casuale.” Da un punto di vista pratico, si può giustificare questo passaggio al modello probabilistico con la difficoltà di un’analisi meccanica accurata, e col fatto che a noi interessano *le proprietà d’insieme* del sistema, e non le vicissitudini delle singole particelle. Ma da un punto di vista di principio le cose stanno diversamente: abbiamo l’obbligo di provare che un modello meccanico (per es. un’accurata simulazione numerica di tutti gli urti che avvengono nel gas) porta di fatto a proprietà d’insieme uguali a quelle che si ottengono parlando solo di probabilità. Meglio ancora, dovremmo dimostrare che esistono ragioni generali per questo comportamento: dovremmo insomma *dimostrare un teorema* in proposito.

### **Il teorema $H$ e il paradosso della reversibilità**

Questo fu l’obbiettivo centrale della ricerca di Boltzmann nella seconda metà del secolo scorso, e culminò nella dimostrazione, trovata e perfezionata in più tempi, del famoso *teorema  $H$* , il cui contenuto, a parte la precisa espressione tecnica, è proprio quello che abbiamo detto: sotto ragionevoli ipotesi, *le leggi della meccanica implicano che un sistema di molecole evolve verso uno stato di equilibrio*, in cui la distribuzione delle energie è quella data dalla (55–4).

Fu subito vista però una grave obiezione, nota come *paradosso della reversibilità*, che spiegheremo sul nostro esempio dell’espansione di un gas nel vuoto. Se il teorema di Boltzmann è vero, possiamo dire che comunque scelte le condizioni iniziali, alla fine dovremo trovare il gas ugualmente distribuito fra A e B. Per di più tale condizione, essendo di equilibrio, dovrà conservarsi nel tempo. Immaginiamo ora di “fotografare” il gas in un istante qualunque in cui ha raggiunto l’equilibrio (ossia di determinare posizione e velocità di tutte le molecole). Ciò fatto, prendiamo come condizioni iniziali le posizioni misurate, ma con le velocità opposte: che cosa accadrà? Dato che le leggi della meccanica newtoniana sono reversibili se le forze sono conservative, il gas ripercorrerà all’indietro tutta la storia passata, e quindi finirà per tornare tutto nel recipiente A. Abbiamo così dimostrato che esistono condizioni iniziali dalle quali il sistema non solo non va verso l’equilibrio, ma addirittura se ne allontana in modo macroscopico. Dunque il teorema  $H$  è falso?

La risposta è che nella dimostrazione del teorema occorre far uso dell’ipotesi del *caos molecolare*, di cui abbiamo già parlato: ossia si deve ammettere che le condizioni iniziali siano ragionevolmente disordinate (e qui non possiamo essere più precisi). È chiaro che lo stato che abbiamo costruito invertendo le velocità non è affatto disordinato, in quanto è stato costruito “su misura,” mentre non sarebbe certo possibile realizzarlo in pratica, e nemmeno definirlo esattamente. Dunque il teorema  $H$  funziona, ma nel senso che le ipotesi richieste sono soddisfatte praticamente sempre. Si vede però che i concetti probabilistici, che pensavamo di aver cacciato dalla porta, rientrano dalla finestra.

## A che punto siamo?

Si può dire che la discussione su questi problemi non si sia mai spenta, ed è viva ancor oggi. Vi sono stati tentativi e proposte di varia natura:

- attribuire l'irreversibilità a una causa cosmologica (l'espansione dell'Universo)
- cercarne la spiegazione a livello quantistico
- ammettere che vi sia un'irreversibilità di fondo nelle leggi della fisica, di cui la meccanica newtoniana darebbe solo un'approssimazione
- ...

Non è certo possibile vagliare qui pro e i contro dei diversi punti di vista, ma si può forse suggerire una via d'uscita relativamente semplice, che ha anche autorevoli sostenitori.

Restando sempre al nostro esempio del gas che si espande, ci sono tre scale di tempo da prendere in considerazione:

- Il tempo di rilassamento verso l'equilibrio, che ovviamente dipende da alcuni parametri del sistema (ad es. dal diametro del foro) ma è piuttosto breve.
- Il tempo medio che il sistema trascorre indisturbato (finché non si cambia il volume, si apre il rubinetto, ecc.)
- Il tempo medio intercorrente fra due fluttuazioni macroscopicamente osservabili: sappiamo che questo è spaventosamente lungo, certo molto più lungo dell'età dell'Universo.

Se indichiamo i tre tempi con  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ , possiamo dire che in genere, per i sistemi termodinamici,

$$T_1 \ll T_2 \ll T_3.$$

Ne segue che dopo ogni perturbazione esterna importante, che lo porta fuori dall'equilibrio, il sistema ci tornerà in un tempo piuttosto breve, e poi resterà in equilibrio; ma sarà praticamente impossibile che una fluttuazione spontanea lo allontani dall'equilibrio, perché questo accade solo dopo tempi assai lunghi. Dunque è vero che sulla scala di tempo  $T_2$  il sistema tende all'equilibrio, ma solo perché esso non resta indisturbato abbastanza a lungo per mostrare il suo comportamento reversibile, che consente anche fluttuazioni che andrebbero contro il secondo principio della termodinamica.

Possiamo anche chiederci se esistono sistemi per i quali

$$T_2 \ll T_1 \ll T_3,$$

e la risposta è affermativa: sono sistemi che *non raggiungono mai l'equilibrio*, perché vengono disturbati troppo di frequente. L'esempio più interessante sono gli organismi viventi: essi non sono certo sistemi isolati, anzi sono sistemi aperti, e perciò sono sempre fuori equilibrio. L'equilibrio termodinamico di un organismo vivente si chiama "morte." Si noti che con questo *non stiamo dicendo che gli*

*organismi viventi non seguono le leggi della termodinamica*: occorre però usare la termodinamica dei sistemi aperti, oppure ricorrere all'artificio accennato nel Cap. 47, che permette di ricondurre un sistema aperto a uno chiuso.

Per esempio, una pianta ha bisogno della luce del Sole, dell'anidride carbonica dall'aria, dell'acqua dal terreno: se vogliamo verificare che essa obbedisce al secondo principio, dovremo includere nel sistema anche l'atmosfera e il terreno, e tener presente l'energia ricevuta dal Sole e quella restituita in altre forme. Così facendo, tutto torna.

Questo cenno a uno dei più grandi problemi della fisica è stato certo troppo breve, ma per approfondire l'argomento dovremmo essere all'inizio del corso, e non alla fine. Accontentiamoci di aver mostrato che non è necessario andare nelle regioni che certa divulgazione chiama dell'“infinitamente grande” o dell'“infinitamente piccolo” per trovare problemi affascinanti, profondi, e non ancora risolti.