

LUDWIG BOLTZMANN: UN TRIBUTO PER I SUOI 170 ANNI

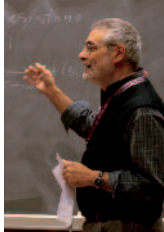
di Massimo Falcioni e Angelo Vulpiani

Massimo Falcioni



È docente di Meccanica statistica presso il Dipartimento di Fisica dell'Università "La Sapienza" di Roma. Si è occupato di particelle elementari e attualmente si interessa di caos e complessità dei sistemi dinamici. Ha pubblicato numerosi articoli su riviste internazionali e il libro, insieme con P. Castiglione, A. Lesne e A. Vulpiani, *Chaos and Coarse Graining in Statistical Mechanics* (Cambridge University Press, 2008).

Angelo Vulpiani



Docente di Fisica teorica, insegna Meccanica statistica e Fisica dei sistemi dinamici presso il Dipartimento di Fisica dell'Università "La Sapienza" di Roma. È stato *visiting professor* presso diversi Istituti di Ricerca e Università in Francia, Belgio, Svezia, Danimarca e Stati Uniti. I suoi interessi scientifici riguardano il caos e la complessità dei sistemi dinamici, la Meccanica statistica di non-equilibrio e dei sistemi disordinati, la turbolenza sviluppata, i fenomeni di trasporto e diffusione. Oltre ad articoli su riviste internazionali e libri specialistici, ha pubblicato: *Determinismo e Caos* (Nuova Italia Scientifica, 1994, Carocci 2004); con G. Boffetta, *Probabilità in Fisica: un'introduzione* (Springer Italia, 2012) e *Caso, Probabilità, Complessità* (Ediesse, 2014).

Questo articolo vuole essere un piccolo omaggio al grande scienziato austriaco al quale dobbiamo molte idee che hanno portato alla nascita di nuovi campi di ricerca in Fisica e Matematica; un elenco non completo comprende la teoria ergodica, le grandi deviazioni, le equazioni di trasporto ed i sistemi con memoria (meccanica ereditaria). Per ovvi motivi discuteremo con qualche dettaglio solo alcuni aspetti dei suoi contributi scientifici.

Ludwig Boltzmann (1844-1906) nacque a Vienna il 20 febbraio del 1844 nella notte tra martedì grasso e mercoledì delle ceneri; un fatto che lui, scherzando, riteneva all'origine della sua alternanza tra stati di entusiasmo e periodi di depressione che lo portò infine al suicidio a Duino (vicino Trieste).

Nonostante l'importanza di Ludwig Boltzmann (LB d'ora in poi) sia indiscussa, dopo 170 anni dalla sua nascita ancora esistono ricostruzioni storiche imprecise. Ad esempio l'introduzione degli insiemi statistici abitualmente attribuita a Gibbs, nella realtà fu un'idea di Boltzmann. Per non parlare di opinioni errate, alcune assolutamente fuorvianti: ad esempio, Prigogine e Stenger hanno ripetutamente sostenuto che le idee di Boltzmann erano incoeren-

ti se non sbagliate. Al contrario, le intuizioni di Boltzmann sono state puntualmente e sistematicamente confermate da una serie di dettagliati lavori matematici e anche da simulazioni numeriche. Circola inoltre una leggenda infondata: la sua depressione sarebbe nata dal mancato riconoscimento accademico e dalla negativa accoglienza delle sue teorie.

È vero che le sue idee vennero da alcuni (primo fra tutti Mach) aspramente contrastate, falso però che non fossero riconosciute come importanti: Boltzmann fu eletto membro delle principali accademie, ottenne lauree e dottorati *ad honorem*, inviti a conferenze, offerte di cattedre dalle più prestigiose Università tedesche (all'epoca le più importanti del mondo).

“ Le intuizioni di Boltzmann sono state puntualmente e sistematicamente confermate da una serie di dettagliati lavori matematici e anche da simulazioni numeriche. ”

1. Vita ed opere

Boltzmann era un animo inquieto, uno scienziato generoso alla ricerca di una tranquillità che non riusciva a trovare. Cambiò così più volte Università: nel 1869 fu professore a Graz, nel 1873 a Vienna, nel 1876 ancora a Graz, nel 1887 accettò una cattedra a Berlino ma poi cambiò idea e non prese mai servizio (a quanto pare era spaventato dall'ambiente troppo formale di Berlino). Nella lettera di rinuncia sostenne, con notevole faccia tosta, che non si sentiva abbastanza preparato in Matematica per ricoprire una cattedra di Fisica teorica. Nel 1890 fu professore a Monaco, nel 1894 ritornò a Vienna, nel 1900 fu a Lipsia e nel 1902 ancora a Vienna. I preparativi per far tornare Boltzmann, che nel frattempo era diventato lo scienziato austriaco più importante e famoso, furono impressionanti: questa volta l'imperatore Francesco Giuseppe, decisamente irritato, pretese una lettera con un impegno formale a non emigrare nuovamente. Fu un ritorno trionfale. Addirittura titolare di due cattedre (una di Fisica teorica, l'altra di Filosofia della scienza), la lezione inaugurale del corso di Filosofia della scienza venne seguita da oltre 600 persone, la più grande aula dell'Università non fu sufficiente e molti ascoltatori rimasero in piedi, tutti i giornali parlarono dell'evento e Boltzmann ricevette le congratulazioni dell'imperatore. Si potrebbe pensare che Boltzmann fosse un opportunista a caccia di posizioni prestigiose e ben pagate, ma ci sono evidenze che fosse molto a disagio nel mondo accademico. Poco dotato nell'arte dell'intrigo (in una lettera alla madre, Boltzmann scrisse di “*essere più bravo ad inte-*



grare [le equazioni] *che ad intrigare*”) e sicuramente non particolarmente desideroso di onori, ad esempio rifiutò il titolo nobiliare offertogli dall'imperatore dicendo che “*il nostro nome borghese è andato bene per i miei antenati e andrà bene per i miei figli e nipoti*”.

Nonostante i tanti riconoscimenti ricevuti ed il grande successo dei suoi allievi (tra i suoi studenti ci sono stati Walther Nernst e Svante Arrhenius, entrambi Nobel per la Chimica, e Paul Ehrenfest), Boltzmann, almeno nell'ultima parte della vita, aveva spesso la sensazione di essere isolato ed incompreso. È significativo quanto scrive nella prefazione delle *Lezioni sulla teoria dei gas* (il suo libro più importante): “*Sono cosciente di essere solo un individuo che lotta dolentemente contro la corrente del tempo. Ma posso sempre contribuire, in modo tale che quando la teoria dei gas sarà ripresa non ci sia troppo che debba essere riscoperto*”.

Anche nelle avversità fu sempre molto combattivo e sono rimasti epocali i suoi scontri con gli oppositori dell'esistenza degli atomi. Il più famoso fu nel settembre del 1895 a Lubeca, al congresso degli scienziati di lingua tedesca. Così Sommerfeld a distanza di anni descrive lo scontro: “*Il campione dell'energetismo era Helm; dietro di lui stava Ostwald e dietro entrambi la filosofia di Mach (che non era presente di persona). L'avversario era Boltzmann, assecondato da Felix Klein. La battaglia tra Boltzmann e Ostwald somigliava molto a un duello tra un toro ed uno smilzo torero. Tuttavia, in quella occasione il toro sconfisse il toreador ad onta dell'agilità di quest'ultimo. I ragiona-*

Interventi

menti di Boltzmann risultarono convincenti. Noi, giovani matematici, eravamo tutti dalla parte di Boltzmann". Ostwald accusa il colpo: in una lettera alla moglie racconta amareggiato lo scontro dal quale è uscito sconfitto, parla di "compatto antagonismo", lamentandosi "di essersi trovato per la prima volta di fronte a un gruppo di persone così unanimemente avversari dichiarati".

Pur amici, Ostwald e Boltzmann continuarono la loro accesa e dura polemica con una serie di articoli. Nel 1909 Ostwald finalmente riconoscerà di avere avuto torto, Mach non cambiò mai idea. Se fosse vissuto solo pochi anni in più LB avrebbe assistito al trionfo completo della sua ricerca.

Boltzmann era in contatto epistolare con i principali fisici del suo tempo (come Helmholtz, Lorentz, Planck e Ostwald) e visitò più volte gli Stati Uniti. Del suo viaggio in California nel 1905 ha lasciato un divertente resoconto, *Viaggio di un professore tedesco nell'Eldorado*. Una parte non piccola del libretto è dedicata al cibo ed alle bevande. Nella prima pagina racconta l'ultimo pranzo a Vienna prima della partenza e scrive: "Mangiai maiale arrosto, crauti e patate, con qualche bicchiere di birra (...) la mia memoria con i numeri in genere è buona, ma nel contare i bicchieri di birra ho qualche difficoltà.". Ebbe qualche problema con la cucina californiana: in una cena ufficiale venne servita una pietanza che giudicò più adatta all'alimentazione delle oche, anzi "un'oca viennese non si sarebbe degnata di mangiarla".

Boltzmann ammirava molto lo stile di vita americano, ben più libero e democratico di quello dell'impero asburgico, però non sopportava il puritanesimo: "Il vino viene nascosto, come fa uno studente col suo sigaro. Questo è quello che chiamano libertà". Notò con grande disappunto che a chi chiedeva indicazioni per un negozio di vino venivano riservate espressioni di grande disapprovazione, come se avesse chiesto informazioni su "quelle certe signorine". Nella traversata di ritorno, lontano dalla puritana America, si consolò evitando l'acqua e bevendo solo vino bianco del Reno. L'attività scientifica di LB fu in gran parte dedicata alla costruzione di una teoria statistica capace di descrivere i comportamenti dei sistemi macroscopici, ma ci furono anche altri risultati meno conosciuti benché certo non trascurabili. Ripercorriamo brevemente i contributi di LB alla Fisica.

È relativamente poco noto che all'inizio della sua carriera LB si occupò intensamente di Elettromagnetismo. Fu tra i primi a comprendere l'importanza delle equazioni di Maxwell, in particolare della connessione tra Ottica ed Elettromagnetismo. Effettuò dettagliate misure sulla relazione tra la costante dielettrica e l'indice di rifrazione; Maxwell si congratulò con lui e questo per il giovane Boltzmann fu fonte di grande orgoglio. Dopo i famosi esperimenti di Hertz sulle onde elettromagnetiche, LB si appassionò così tanto che nel 1886 ripeté gli esperimenti, dedicò alcuni dei suoi corsi all'Elettromagnetismo e pubblicò le sue lezioni (i due volumi sono del 1891 e 1893).

“ Boltzmann è stato uno degli iniziatori della meccanica ereditaria, cioè lo studio dell'effetto della memoria della storia passata sulla deformazione di materiali come i vetri. ”

Nel 1872 LB presenta quella che è universalmente nota come equazione di Boltzmann per l'evoluzione della densità di probabilità delle velocità di un gas rarefatto, ricavando in modo dinamico la distribuzione di Maxwell ed il celebre teorema H. In questo articolo per la prima volta appare un'equazione di evoluzione per una densità di probabilità. Possiamo dire che è il primo esempio in cui la probabilità ha un ruolo veramente importante nelle scienze della natura. L'equazione di Boltzmann, oltre a costituire uno dei capitoli più eleganti e profondi della Fisica teorica, ha trovato applicazioni in molti campi scientifici e tecnologici, dai semiconduttori alla dinamica dei gas rarefatti in ambito aerospaziale.

Boltzmann è stato uno degli iniziatori della meccanica ereditaria, cioè lo studio dell'effetto della memoria della storia passata sulla deformazione di materiali come i vetri. Nel suo lavoro del 1874 LB introduce due funzioni $\phi(t - \tau)$ e $\psi(t - \tau)$ che tengono conto, al tempo t , dei contributi ereditari legati all'evoluzione nei tempi precedenti $t - \tau$. Questi contributi compaiono in equazioni integrali che verranno poi trattate in modo più ampio all'inizio del XX secolo da Picard e Volterra.

Nel 1877 LB pubblica l'interpretazione probabilistica della Termodinamica, racchiusa nella celebre relazione $S = k_B \ln W$.

Nel 1884 dimostra la congettura che l'energia totale della radiazione emessa da un corpo nero è proporzionale alla quarta potenza della temperatura, confermando la legge proposta dal suo maestro Josef Stefan sulla base di alcune osservazioni sperimentali. La dimostrazione è matematicamente semplice, tuttavia il risultato è stato molto significativo, in quanto all'epoca non era universalmente accettata la validità della Termodinamica per sistemi diversi dai gas.

Nell'ultimo decennio del XIX secolo Boltzmann, elaborando la risposta alle critiche sollevate da Zermelo e Loschmidt, perfeziona la sua teoria sulla meccanica statistica e l'irreversibilità e scrive le monumentali *Lezioni sulla teoria dei gas*.

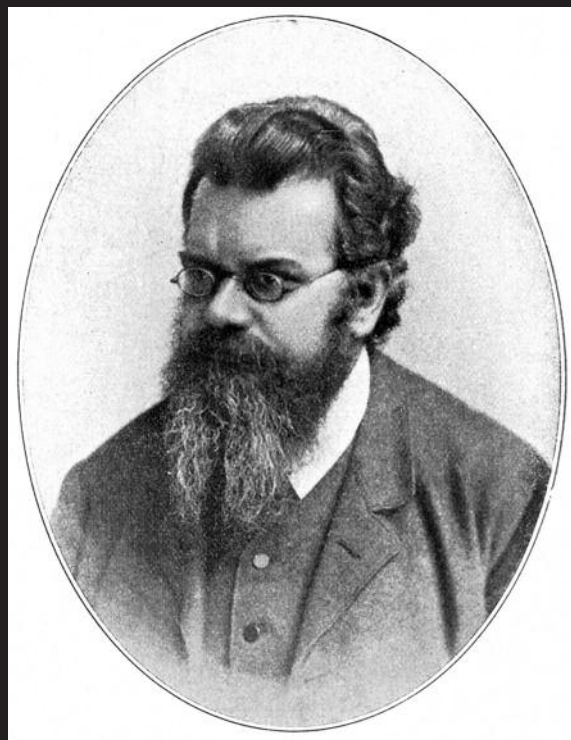
Ebbe una grande ammirazione per Darwin, considerava la teoria dell'evoluzione la più importante scoperta del diciannovesimo secolo: "Se qualcuno domandasse la mia opinione se un giorno questo secolo sarà ricordato come il secolo del ferro o del vapore e dell'elettricità, direi senza alcun dubbio che questo secolo sarà chiamato il secolo della concezione meccanica della natura e di Darwin (...). A mio avviso tutta la salvezza per la filosofia viene

dalla teoria di Darwin". Boltzmann ebbe anche ampi interessi in ambito filosofico, anche se in modo non sistematico (il suo interesse principale era ovviamente per la Fisica) e negli ultimi anni della sua vita tenne il corso di Filosofia della scienza (che era stato di Mach). Alcuni aspetti del suo pensiero sono estremamente interessanti, anticipando alcune idee di Kuhn sulle rivoluzioni scientifiche ed i paradigmi: "L'uomo della strada può immaginare che nuove nozioni e cause di fenomeni siano aggiunte gradualmente a quelle fondamentali già esistenti (...). Questa opinione però è errata, e lo sviluppo della fisica teorica è stato sempre per salti (...). Se consideriamo più da vicino il processo evolutivo della teoria, salta agli occhi per prima cosa che esso non ha assolutamente luogo in modo così continuo come ci si aspetterebbe, ma anzi è pieno di discontinuità, almeno apparentemente non segue il cammino più semplice da un punto di vista logico.

Boltzmann a volte è stato anche frainteso. Ad esempio Popper, pur apprezzandolo, lo accusa di aver costruito teorie non falsificabili, tacciandolo di idealismo. La critica è relativa al calcolo di Boltzmann sul tempo di ritorno nell'intorno dello stato microscopico di un sistema $T_R \sim C^N \tau_0$ dove N è il numero di particelle, $C > 1$ e τ_0 è un tempo caratteristico. In un corpo macroscopico in cui $N \sim 10^{20}$ si ottengono tempi molto più lunghi dell'età dell'universo quindi, secondo Popper, saremmo di fronte ad una previsione di fatto non falsificabile: "Penso che [l'idea di Boltzmann sull'irreversibilità] sia del tutto insostenibile, almeno per un realista. Presenta il cambiamento unidirezionale come un'illusione (...). Quindi rende il nostro mondo un'illusione, e con essa tutti i nostri tentativi di saperne di più sul mondo. Si sconfigge però da sola (come ogni idealismo). L'accusa è ingiusta ed errata: l'intuizione di Boltzmann sui tempi di ricorrenza è stata matematicamente dimostrata. Inoltre, considerando sistemi piccoli con N dell'ordine di qualche decina, si può studiare il problema al computer trovando un perfetto accordo con le previsioni.

Bisogna dire che Boltzmann non si sforzava più di tanto per farsi capire; lo stesso Maxwell, che condivideva la sua impostazione filosofica, notava che "studiando Boltzmann non sono riuscito a capirlo. Lui non mi capiva per la mia concisione, ma la sua prolissità era, ed è, un intoppo per me".

Boltzmann scriveva articoli di 80-100 pagine con torrenti di equazioni, relegando (e spesso quasi nascondendo) in poche righe la discussione degli aspetti concettuali più importanti; alle critiche rispondeva che "l'eleganza è di pertinenza dei sarti e dei calzolari". Comunque il suo stile ebbe anche estimatori: il giovane Albert Einstein, studente del Politecnico di Zurigo all'inizio del Novecento, scriveva alla fidanzata dicendo che aveva letto Boltzmann e lo trovava magnifico. Nonostante il suo apprezzamento, anche Einstein era ben cosciente delle difficoltà dei lavori di Boltzmann e riconosceva che anche grandi fisici non erano stati in grado di capirlo.



LUDWIG BOLTZMANN NEGLI ULTIMI ANNI DELL'OTTOCENTO
(IMMAGINE DI PUBBLICO DOMINIO)

LA TOMBA DI LUDWIG BOLTZMANN A VIENNA
(IMMAGINE DI PUBBLICO DOMINIO)



Interventi

2. La grande visione

Il pensiero dominante dell'attività di Boltzmann fu la conciliazione tra la Meccanica da una parte e la Termodinamica dall'altra, cioè trovare un ponte, tecnico e concettuale, tra questi due mondi. Il percorso fu lungo e tortuoso, possiamo riassumere la grande visione di Boltzmann nei due punti seguenti:

- introduzione di idee probabilistiche e loro interpretazione in termini fisici;
- ricerca di una relazione che fornisca un legame tra il mondo macroscopico (Termodinamica) e quello microscopico (Dinamica).

Il primo punto è estremamente delicato ed ancora oggi oggetto di studio. L'idea di Boltzmann fu di sostituire la media temporale con una media da calcolare con un'opportuna densità di probabilità. Questa congettura è chiamata *ipotesi ergodica*. Nel caso l'ipotesi sia soddisfatta, allora la probabilità di una regione A dello spazio delle fasi non è altro che la frazione di tempo che il sistema passa in A durante la sua evoluzione su un tempo molto lungo.

La relazione che fornisce il ponte tra la Termodinamica ed il mondo microscopico (incisa anche sulla tomba di Boltzmann) è:

$$S = k_B \ln W$$

dove S è l'entropia (una quantità termodinamica) del corpo macroscopico e W è il numero di stati microscopici (quindi una quantità di tipo meccanico) che realizzano la stessa configurazione macroscopica. La legge precedente è una delle grandi conquiste della scienza (al livello di $F = ma$ e $E = mc^2$) e racchiude in nuce gran parte della Meccanica statistica.

“ L'idea di Boltzmann fu di sostituire la media temporale con una media da calcolare con un'opportuna densità di probabilità. Questa congettura è chiamata *ipotesi ergodica*. ”

a. L'ipotesi ergodica

Indicando con q_i e p_i , rispettivamente, il vettore posizione e il vettore impulso della i -ma particella, lo stato di un sistema di N particelle è rappresentato, al tempo t , da un vettore $X(t) \equiv (q_1(t), \dots, q_N(t), p_1(t), \dots, p_N(t))$ in uno spazio di dimensione $6N$, detto spazio delle fasi. Le osservabili del sistema sono rappresentate da funzioni, $A(X)$, definite nello spazio delle fasi. Le particelle sono soggette alle leggi deterministiche della Meccanica classica e quindi $X(t)$ si evolve in accordo con le equazioni di Hamilton. Se la funzione hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tem-

po, allora l'energia è una quantità conservata durante il moto, il quale quindi si sviluppa su una ipersuperficie a energia fissata.

Supponiamo di misurare un'osservabile del sistema che si trova in equilibrio termodinamico.

È fondamentale notare che la scala dei tempi macroscopici, quelli delle osservazioni sul sistema (che sono dell'ordine di $10^{-1} - 10^{-3}$ secondi), è molto più grande della scala dei tempi della dinamica microscopica hamiltoniana, quelli che dettano la rapidità dei cambiamenti a livello molecolare (di ordine 10^{-11} secondi). Ciò significa che una misura sperimentale in pratica è il risultato di un'unica osservazione durante la quale, in realtà, il sistema passa attraverso un grandissimo numero di stati microscopici diversi. Se il dato si riferisce all'osservabile $A(X)$, esso va quindi confrontato con una media eseguita lungo l'evoluzione del sistema e calcolata su tempi molto lunghi (dal punto di vista microscopico):

$$\bar{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(X(t)) dt. \quad (1)$$

Ad esempio, quando misuriamo la pressione con un manometro, il risultato che leggiamo sul display è la media su un tempo T dell'impulso trasferito nell'unità di tempo su una superficie unitaria, con T dipendente dalle caratteristiche dello strumento ma molto maggiore dei tempi molecolari.

Il calcolo della media temporale $\bar{A}(t_0, T)$ di un'osservabile qualunque richiede, in linea di principio, sia la conoscenza dello stato microscopico completo del sistema in un certo istante, sia la determinazione della corrispondente traiettoria nello spazio delle fasi. La richiesta è evidentemente inesaudibile per cui, se $\bar{A}(t_0, T)$ dipendesse in maniera molto forte dallo stato iniziale del sistema, non si potrebbero fare previsioni utili neppure di tipo statistico, anche trascurando la difficoltà di integrare le equazioni del moto. L'*ipotesi ergodica* indica una via per superare questo ostacolo. Essa sostanzialmente afferma che ogni ipersuperficie di energia fissata è completamente accessibile a qualunque moto con la data energia; ovvero, una ipersuperficie di energia costante non può essere suddivisa in regioni di misura finita contenenti ognuna moti completi, cioè regioni invarianti per evoluzione temporale (se questa condizione è soddisfatta la ipersuperficie si dice "metricamente non decomponibile" o "metricamente transitiva"). Inoltre, per ogni traiettoria il tempo medio di permanenza in una certa regione è proporzionale al volume della regione: non ci sono regioni "preferite".

Se le condizioni precedenti, che costituiscono appunto il nucleo dell'ipotesi ergodica, sono soddisfatte, segue che, per T sufficientemente grande, la media in (1) dipende solo dall'energia del sistema e assume quindi lo stesso valore su tutte le evoluzioni con uguale energia; inoltre, questo valore comune è calcolabile eseguendo una media di $A(X)$

“ La validità o meno della possibilità di sostituire la media di un'osservabile qualunque lungo un'evoluzione temporale con una media dell'osservabile nello spazio delle fasi costituisce il *problema ergodico*. Se un sistema isolato in equilibrio risulta descrivibile mediante l'insieme microcanonico, non è difficile mostrare per esempio che un sistema in contatto con un termostato è ben descritto dall'insieme canonico. ”

in cui tutti (e solamente) gli stati con la fissata energia contribuiscono con uguale peso. Nelle applicazioni, tenendo conto del fatto che l'energia di qualunque sistema è determinata con un'incertezza finita, è comodo considerare nella media tutti gli stati con energia compresa in un intervallo fissato. La densità di probabilità uniforme nella regione con energia fissata a meno di un'incertezza Δ definisce la *densità microcanonica* o *insieme microcanonico*. Indicando tale densità con $\rho_{mc}(\mathbf{X})$ e l'elemento di volume dello spazio delle fasi con $d\mathbf{X} = dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N$ (che, ricordiamo, è invariante nel moto hamiltoniano), si ha:

$$\rho_{mc}(\mathbf{X}) = \left(\int_{E \leq H(\mathbf{X}) \leq E + \Delta} d\mathbf{X} \right)^{-1} \equiv (\Gamma_{\Delta}(E))^{-1}$$

e l'ipotesi ergodica permette di scrivere:

$$\begin{aligned} \bar{A} &\equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\mathbf{X}(t)) dt \\ &= \int A(\mathbf{X}) \rho_{mc}(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \equiv \langle A \rangle. \end{aligned} \quad (2)$$

Va sottolineato che la precedente equazione, se valida, ci libera contemporaneamente dalla necessità di determinare uno stato (iniziale) del sistema, di risolvere le equazioni del moto e di effettuare l'integrale nel tempo. La validità o meno della (2), cioè la possibilità di sostituire la media di un'osservabile qualunque lungo un'evoluzione temporale con una media dell'osservabile nello spazio delle fasi costituisce il *problema ergodico*. Se un sistema isolato in equilibrio risulta descrivibile mediante l'insieme microcanonico, non è difficile mostrare per esempio che un sistema in contatto con un termostato è ben descritto dall'insieme canonico, quindi la dimostrazione della (2) può essere ritenuta la legittimazione dinamica dell'introduzione degli insiemi statistici. Concludiamo questa discussione sull'ergodicità avvertendo che la nostra presentazione non segue la linea di pensiero di Boltzmann (che ha anche cambiato idea nel corso degli anni) ma è una ricostruzione moderna.

b. L'entropia

L'insieme microcanonico sopra introdotto è adatto a descrivere l'equilibrio di un sistema isolato, il cui stato termodinamico è determinato quindi dal valore dell'energia (E) e, poniamo, dal volume (V) e dal numero di particelle (N). Supponiamo che il sistema sia un gas. Per stabilire un legame tra descrizione statistica e termodinamica, è allora utile identificare, tra tutti i potenziali termodinamici, l'entropia (S), dalla quale possiamo ricavare in modo abbastanza diretto la termodinamica del sistema una volta che sia nota la sua espressione in funzione di E , V , N . Il legame cercato è quello stabilito da Boltzmann:

$$S(E, V, N) = k_B \ln W(E, V, N) \quad (3)$$

dove k_B è la costante di Boltzmann e $W(E, V, N)$ indica la molteplicità di stati microscopici corrispondenti allo stato di equilibrio dato. Poiché in Meccanica classica gli stati dinamici costituiscono un insieme continuo, la loro molteplicità deve necessariamente esprimersi attraverso i volumi nello spazio delle fasi; quindi la definizione di entropia in Meccanica statistica si trova anche scritta:

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Gamma_{\Delta}(E, V, N). \quad (4)$$

Un argomento per motivare tale corrispondenza è dato dal teorema di Helmholtz sui monocicli, detto anche teorema del calore.

c. Considerazioni sull'ergodicità

In realtà, per un sistema macroscopico il problema dell'ergodicità, oltre che di difficile soluzione, potrebbe essere sostanzialmente irrilevante nel contesto della Meccanica statistica. A causa del grande numero di particelle, e quindi dell'enormità delle regioni di spazio delle fasi coinvolte, i tempi T necessari perché le due medie nell'equazione (2) risultino confrontabili (ammesso che siano uguali) possono diventare molto più grandi dell'età dell'Universo, almeno nel caso di alcune osservabili. In questa situazione T non avrebbe nessun interesse fisico e ugualmente la relazione (2). Una questione importante è quindi quanto deve essere grande T affinché $\bar{A}(t_0, T)$ risulti vicino a $\langle A \rangle$. Ci si aspetta che la risposta a questa domanda, in generale, possa dipendere sia dall'osservabile A che dal numero di particelle N .

A questo punto è necessario notare che le osservabili rilevanti per la Termodinamica, quelle con le quali sono caratterizzati gli stati di equilibrio, non sono funzioni generiche. Sono poche e soprattutto di un tipo particolare, cosicché la questione fisicamente interessante è se i tempi per raggiungere l'equilibrio (cioè l'uguaglianza delle medie nel tempo e nello spazio delle fasi) possano essere corti abbastanza per queste funzioni termodinamicamente interessanti. In effetti il recupero della (2) è possibile basandosi sulle seguenti considerazioni:

Interventi

- nei sistemi macroscopici il numero di costituenti microscopici è molto grande;
- la questione interessante per la Meccanica statistica è la validità della (2) non per osservabili generiche bensì per le poche grandezze rilevanti nella Termodinamica (per esempio, l'energia cinetica, la pressione, la densità) che hanno una struttura particolare, cioè sono esprimibili, esattamente o con buona approssimazione, come somma di contributi separati dovuti ai costituenti microscopici;
- è accettabile che l'equazione (2) possa non valere per condizioni iniziali contenute in regioni di misura complessivamente piccola (tendente a zero se $N \rightarrow \infty$);
- è accettabile che l'equazione (2) sia vera non esattamente ma solo approssimativamente, cioè:

$$|\bar{A} - \langle A \rangle| < \epsilon$$

con ϵ tendente a zero per $N \rightarrow \infty$.

Tenendo conto di queste richieste fisiche, matematicamente meno vincolanti, Khinchin ha mostrato che, per i sistemi macroscopici studiati dalla Termodinamica, si possono ottenere risultati interessanti, anche se non così generali come i teoremi ergodici, i quali valgono per sistemi dinamici generici anche di bassa dimensionalità per osservabili non specifiche e per quasi tutte le condizioni iniziali.

È utile sottolineare due punti circa i risultati conseguiti in questo contesto più limitato:

- la Dinamica non ha un ruolo particolarmente importante: per le osservabili interessanti, l'esistenza di buone proprietà statistiche su ogni superficie di energia assegnata non dipende dai dettagli della Dinamica, ma è legata al fatto che $N \gg 1$;
- le osservabili interessanti hanno valore (macroscopicamente) quasi costante *sulla maggior parte* della ipersuperficie di energia assegnata, ma *non su tutta*; ciò permette l'esistenza degli stati di non equilibrio in questo quadro concettuale.

Il passo successivo, per dare sostanza all'idea di equilibrio e perché il quadro risulti coerente, sarà mostrare che, partendo da uno di questi stati di non equilibrio, la Dinamica hamiltoniana fa evolvere il sistema nella "direzione giusta" (equazione di Boltzmann).

d. Il ruolo della Dinamica

Se inizialmente un sistema con energia assegnata si trova in uno stato di non equilibrio, che occupa una regione di volume "piccolo" sulla superficie di energia data, ci attendiamo che l'evoluzione lo porti nella regione di equilibrio, di volume dominante. C'è bisogno di mostrare che, almeno in qualche caso semplificato, il comportamento atteso sia una conseguenza delle leggi della Dinamica.

“ L'idea di base è quella di studiare come si comporta, in funzione del tempo, una particolare variabile di tipo "collettivo" che fornisce un'informazione ridotta sullo stato microscopico del sistema. ”

Un primo passo in questa direzione fu compiuto da Boltzmann con la sua equazione del trasporto (nota anche semplicemente come *equazione di Boltzmann*).

Boltzmann cercò di affrontare i seguenti problemi:

- ottenere, nell'ambito della Meccanica newtoniana, la distribuzione di Maxwell-Boltzmann (MB) per le velocità delle molecole di un gas in equilibrio termodinamico (sarà chiaro in seguito che oltre alle leggi della Dinamica è necessario introdurre ipotesi aggiuntive);
- mostrare, sempre nell'ambito della Meccanica classica, che, partendo da una generica distribuzione di probabilità, asintoticamente si ottiene sempre la distribuzione di MB.

L'idea di base è quella di studiare come si comporta, in funzione del tempo, una particolare variabile di tipo "collettivo", che fornisce un'informazione ridotta sullo stato microscopico del sistema: $f_X(q, p)$, la distribuzione delle molecole nei vari stati di singola molecola. Per definizione, $f_X(q, p) dq dp$ dà il numero delle molecole che, in uno stato X di un sistema, si trovano in uno degli stati contenuti in un volumetto $dq dp$ intorno al punto (q, p) dello spazio delle fasi di singola molecola. Sottolineiamo che la funzione introdotta, come sta ad indicare il pedice X , è definita sugli stati $X(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ di un sistema di N molecole. Essendo la f_X una densità nello spazio delle fasi di singola molecola, $f_X(q, p)/N$ fornisce una densità di probabilità "empirica", dipendente dallo stato microscopico X . La f_X dipende dal tempo, in quanto funzione dello stato microscopico del sistema X , la cui evoluzione è guidata dalle equazioni hamiltoniane.

Per un gas diluito, cioè la cui densità è abbastanza bassa e la temperatura abbastanza alta, Boltzmann, partendo da un'equazione esatta per l'evoluzione di una generica $f_X(t)$ e introducendo l'ipotesi di *caos molecolare* (che verrà discussa nel seguito), scrive la sua equazione del trasporto. Dall'equazione di Boltzmann si ottiene poi che:

- a) esiste una soluzione stazionaria \hat{f} , data dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann;
- b) l'evoluzione porta ogni $f \neq \hat{f}$ verso \hat{f} .

L'equazione di Boltzmann descrive il comportamento "giusto" per la $f_X(t)$ ma è ottenuta al prezzo di una ipotesi extra (*caos molecolare*) non dinamica. Questo difetto è stato eliminato negli anni '70 del secolo scorso dal *teorema di Lanford*. Il teorema tratta le molecole come sfere dure e mostra che, in un limite opportuno per descrivere il gas diluito (limite di Boltzmann-Grad), l'evoluzione di una data

f_x , almeno per tempi brevi, è guidata *esattamente* dall'equazione di Boltzmann *per la maggior parte* degli stati X che essa rappresenta: la frazione di stati per cui ciò è vero può essere resa vicina a 1 quanto si vuole, prendendo un numero di molecole abbastanza grande.

Tutto questo mostra che le idee di base per spiegare il comportamento termodinamico dei sistemi macroscopici a partire dalle equazioni microscopiche hanno fondamento teorico rigoroso, almeno per un particolare sistema e in un certo limite.

Qualche approfondimento sull'equazione di Boltzmann si può trovare nel seguito.

“ Tutto questo mostra che le idee di base per spiegare il comportamento termodinamico dei sistemi macroscopici a partire dalle equazioni microscopiche hanno fondamento teorico rigoroso, almeno per un particolare sistema e in un certo limite. ”

e. L'equazione di Boltzmann e il teorema H

Consideriamo un gas di N particelle identiche di massa m contenute in una scatola (di volume V) con pareti lisce ed elastiche (oppure con condizioni periodiche ai bordi). Le particelle sono soggette a:

- una forza esterna $F(x)$ che agisce sulla singola particella nella posizione x ;
- un'interazione a coppie a corto raggio, cioè diversa da zero solo se $|x_i - x_j| \leq \sigma$. Si può, ad esempio, pensare ad un gas di sfere dure di raggio r in cui il potenziale è ∞ se $|x_i - x_j| \leq 2r$ e zero se $|x_i - x_j| > 2r$.

Assumiamo inoltre che il gas sia diluito, cioè σ sia molto minore della tipica distanza tra particelle $\ell = (V/N)^{1/3}$.

Riconsideriamo la funzione di distribuzione introdotta in precedenza $f(x, v, t)$ che, moltiplicata per $dx dv$, dà il numero di molecole con velocità v nel punto x al tempo t . In questa sezione, come consuetudine per ragioni storiche, f è espressa in funzione delle variabili (x, v) , mentre sarebbe più coerente con il formalismo della Meccanica analitica usare (q, p) ; abbiamo inoltre eliminato il pedice X , per comodità di notazione.

L'equazione di evoluzione per la f si scrive:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) f + \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v\right) f = C \quad (5)$$

dove ∇_v è il gradiente rispetto alle componenti della velocità e C indica il contributo alla variazione di f dovuto alle interazioni tra le particelle. Se non sono presenti interazioni tra particelle, $C = 0$ e l'equazione (5), che diventa:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) f + \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_v\right) f \equiv \frac{Df}{Dt} = 0, \quad (6)$$

dove D/Dt indica la derivata sostanziale lungo la traiettoria, traduce la conservazione della densità f . Supponendo per semplicità che siano assenti forze esterne e trascurando la dipendenza spaziale in f , la (5) si scrive:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = C. \quad (7)$$

Nel caso di gas diluito è sufficiente considerare la variazione di f dovuta alle collisioni binarie, in quanto il contributo delle collisioni che coinvolgono 3 o più particelle è trascurabile, e l'equazione di evoluzione si può o porre nella forma seguente:

$$\begin{aligned} \partial_t f(\mathbf{v}_1, t) = & \\ & \int W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)] \\ & \{F^{(2)}(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2, t) - F^{(2)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)\} d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 d\mathbf{v}_2, \end{aligned} \quad (8)$$

dove $W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)]$ tiene conto della sezione d'urto della transizione indicata e $F^{(2)}(u, v, t) du dv$ dà il numero di coppie di particelle in collisione con le velocità indicate. È importante sottolineare il fatto che l'espressione esplicita di $W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)]$ per molti aspetti è irrilevante; ad esempio per la forma della distribuzione stazionaria e per il teorema H. La comparsa (necessaria) di $F^{(2)}$ nell'equazione per f rende il sistema di equazioni non chiuso e dobbiamo scrivere l'equazione di evoluzione per $F^{(2)}$; ciò comporta l'introduzione di una nuova funzione $F^{(3)}$ la cui evoluzione richiede $F^{(4)}$ ecc. (questo è il problema della gerarchia di BBKGY, che è presente in tutti i problemi non lineari). L'ipotesi di Boltzmann (in genere indicata con il termine *caos molecolare*, in tedesco *Stosszahlansatz*) è che sia lecito fattorizzare $F^{(2)}(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, t)$ come il prodotto $f(\mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{v}_2, t)$:

$$\begin{aligned} \partial_t f(\mathbf{v}_1, t) = & \\ & \int W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)] \\ & \{f(\mathbf{v}'_1, t)f(\mathbf{v}'_2, t) - f(\mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{v}_2, t)\} d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 d\mathbf{v}_2. \end{aligned} \quad (9)$$

Introducendo la funzione $H(t)$:

$$H(t) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v}, t) \ln f(\mathbf{v}, t), \quad (10)$$

è facile dimostrare che $dH/dt \leq 0$. Abbiamo inoltre, come

Interventi

segue dalla (9), che $dH/dt = 0$ solo quando le $f(v)$ soddisfanno l'equazione:

$$f^{(s)}(\mathbf{v}_1)f^{(s)}(\mathbf{v}_2) = f^{(s)}(\mathbf{v}'_1)f^{(s)}(\mathbf{v}'_2) \quad (11)$$

o equivalentemente:

$$\ln f^{(s)}(\mathbf{v}_1) + \ln f^{(s)}(\mathbf{v}_2) = \ln f^{(s)}(\mathbf{v}'_1) + \ln f^{(s)}(\mathbf{v}'_2). \quad (12)$$

Ricordando che in una collisione elastica tra particelle uguali si ha $|v_1|^2 + |v_2|^2 = |v'_1|^2 + |v'_2|^2$, segue che una generica distribuzione di probabilità iniziale $f(v, 0)$ tende alla distribuzione di MB: $f^{(s)}(v) \propto \exp[-m|v|^2/2k_B T]$. Se poniamo l'entropia, S , proporzionale a $-H$, si ha che essa non diminuisce mai ed è massima in corrispondenza della distribuzione di Maxwell-Boltzmann. A questo punto sembrerebbe che il teorema H fornisca una "dimostrazione" del secondo principio della Termodinamica, una delle leggi fondamentali della Fisica macroscopica, in termini della teoria cinetica.

Le virgolette stanno ad indicare che le cose non sono affatto così semplici...



La soluzione proposta da Boltzmann per il problema dell'irreversibilità si scontra con il paradosso della ricorrenza (dovuto a E. Zermelo) e della reversibilità (dovuto a J. Loschmidt).



f. Due paradossi apparentemente insormontabili

La soluzione proposta da Boltzmann per il problema dell'irreversibilità si scontra con il paradosso della ricorrenza (dovuto a E. Zermelo) e della reversibilità (dovuto a J. Loschmidt). Zermelo notò che il teorema H è in disaccordo con il teorema della ricorrenza di Poincaré: in ogni sistema meccanico il cui moto avviene in una regione limitata dello spazio delle fasi, a un certo tempo finito T_R il sistema ritorna vicino, quanto si vuole, alle condizioni iniziali. Poiché la funzione di distribuzione f , e quindi H , dipende dalle posizioni e dalle velocità delle molecole, quando il sistema torna, dopo un tempo T_R , vicino al suo stato iniziale, anche H deve necessariamente assumere un valore prossimo al suo valore iniziale. Come conseguenza $H(t)$ non può essere una funzione monotona del tempo.

Veniamo ora al paradosso della reversibilità: se H diminuisce dal tempo 0 al tempo t , e al tempo t si invertono le velocità, allora, a causa della simmetria delle equazioni del moto sotto inversione del tempo, il sistema ripercorrerà al

contrario la sua storia e per tempi maggiori di t si deve avere un aumento di H .

Il punto fondamentale per rispondere alle obiezioni al teorema H è chiarire il suo significato autentico: il teorema H non è propriamente un teorema della Meccanica, cioè che vale per tutte le soluzioni delle equazioni del moto. Nelle parole di Boltzmann, "la seconda legge [della Termodinamica] non può essere provata matematicamente solamente dalle equazioni della dinamica (...). Quello che ho dimostrato è il seguente fatto: è estremamente probabile che $H(t)$ sia molto vicino al suo valore minimo; se è più grande, allora può crescere o decrescere, ma la probabilità che decresca è [molto] maggiore".

Lo stesso Boltzmann riuscì a dare una prima risposta (che in seguito si è rivelata sostanzialmente corretta) ai paradossi sollevati da Zermelo e Loschmidt.

Per quanto riguarda il paradosso della ricorrenza, egli fece notare che, dato lo stato microscopico $X(0)$ di un sistema non in equilibrio, associato a una distribuzione iniziale $f(0)$, dopo un tempo opportuno T_R , $X(T_R)$ sarà sicuramente vicino a $X(0)$ e quindi anche $f(T_R)$ sarà "vicino" a $f(0)$, ma il tempo di ricorrenza di Poincaré è nei sistemi macroscopici enormemente lungo e di fatto non osservabile. Ad esempio, in un centimetro cubo di gas, a pressione e temperatura normali, per avere un ritorno alla condizione iniziale, con una precisione di 10^{-9} m nelle posizioni e 1 m/s nelle velocità, bisognerebbe aspettare un tempo dell'ordine di $10^{10^{19}}$ anni, cioè un tempo enorme anche rispetto all'età dell'Universo. In termini moderni l'argomento di Boltzmann è una conseguenza del lemma di Kac.

Discutiamo ora il paradosso della reversibilità. L'argomento si può esporre nel modo seguente. Gli stati $X(0)$, rappresentati dalla distribuzione $f(0)$, occupano un volume di spazio delle fasi $V(0) \sim \exp\{-H[f(0)]\}$; notiamo che, essendo $\int f(x, v) dx dv = N$, si ha $H \propto N$. Nel limite di gas diluito (Boltzmann-Grad), la maggior parte di essi, evolvendosi per un tempo t , sarà ben rappresentata dalla $f(t)$, soluzione dell'equazione di Boltzmann con dato iniziale $f(0)$; quindi si avrà $H[f(t)] < H[f(0)]$. Da ciò segue che il volume occupato dagli stati rappresentati da $f(t)$, $V(t) \sim \exp\{-H[f(t)]\}$ è enormemente più grande di $V(0)$.

Assumendo la $f(t)$ come nuova condizione iniziale (di non equilibrio), si ha che la maggior parte degli stati in $V(t)$ sarà guidata dall'equazione di Boltzmann (con ulteriore diminuzione di H); la frazione di stati, trascurabile come $V(0)/V(t)$, per cui ciò non vale, contiene sia gli evoluti dagli stati iniziali $X(0)$ che quelli da loro ottenuti per inversione delle velocità al tempo t . Il comportamento "anti- H " cui si riferisce il paradosso è certamente non escluso, ma è ottenibile solo mediante una preparazione estremamente accurata dello stato microscopico (che riesca a invertire, al tempo t , esattamente e simultaneamente le velocità di tutte le particelle). Inoltre è praticamente impossibile ottenere tale comportamento con una scelta a caso delle condizioni iniziali compatibili con la $f(t)$ data, infatti la pro-

“ La grandezza del lavoro di Boltzmann non è tanto (come a volte viene detto) nell'aver “ridotto la Termodinamica alla Meccanica”, quanto nell'aver compreso l'impossibilità di ricondurre l'irreversibilità alle sole leggi della Meccanica. ”

bilità di preparare uno stato in $V(t)$ con evoluzione “anti- H ” è ordine $V(0)/V(t) \sim \exp -\{|H(t) - H(0)|\}$, cioè esponenzialmente piccola in N , dato che $|H(t) - H(0)| \ll N$.

Si noti infine che si può dimostrare facilmente che se c' è caos molecolare, come nella grande maggioranza degli stati rappresentati da una $f(t)$ assegnata, $H(t)$ ha un massimo locale e, come Boltzmann stesso fece notare, il paradosso della reversibilità non si applica alle condizioni iniziali in cui $H(t)$ è un massimo.

Questo argomento porta alla conclusione un po' sconcertante che $H(t)$ ha (in grande prevalenza) delle “punte” ed è allo stesso tempo una funzione decrescente; è possibile mostrare in modelli probabilistici semplificati la sostanziale correttezza (che, in un opportuno limite, diventa rigore matematico) dell'intuizione di Boltzmann.

La grandezza del lavoro di Boltzmann non è tanto (come a volte viene detto) nell'aver “ridotto la Termodinamica alla Meccanica”, quanto nell'aver compreso l'impossibilità di ricondurre l'irreversibilità alle sole leggi della Meccanica, comprendendo la sottile natura dell'emergenza dell'irreversibilità per la quale sono necessari due ingredienti fondamentali:

- il grande numero di particelle (atomi o molecole) coinvolte e quindi la grande disparità tra scala microscopica e macroscopica;
- opportune condizioni iniziali (quelle per le quali si ha il caos molecolare): nelle equazioni della Meccanica non c' è niente di analogo a quanto si ha con la seconda legge della Termodinamica che può essere ricondotta a termini meccanici solo con assunzioni sulle condizioni iniziali.

Possiamo aggiungere un terzo elemento (che in qualche modo è connesso con il secondo e lo completa): l'uso della probabilità. Non tutti gli stati microscopici evolvono in modo irreversibile ma solo la “maggior parte”. Nei sistemi macroscopici, che coinvolgono un elevatissimo numero di particelle, si ha la pratica certezza di avere un comportamento irreversibile.

L'approccio di Boltzmann è di tipo probabilistico e questo comporta che il secondo principio della Termodinamica perde (almeno a livello concettuale) il suo *status* di legge assoluta per diventare un fatto probabilistico. Dopo un lungo percorso costellato da controversie e discussioni, Boltzmann riesce ad intuire (dando anche qualche argomento) che la reversibilità meccanica non è affatto in contrasto con l'irreversibilità termodinamica.

A differenza della presentazione dell'ergodicità, la discussione precedente sull'irreversibilità è sostanzialmente fedele alla linea di pensiero di Boltzmann (anche se presentata in termini moderni).

3. Il completo trionfo (postumo)

L'eredità scientifica di Boltzmann è stata enorme: ad esempio, le sue idee sono state il punto di partenza di interi filoni della Matematica (come la teoria delle grandi fluttuazioni) ma hanno anche influenzato Planck nello studio del corpo nero e sono alla base delle moderne tecniche di simulazione numerica. Anche gli aspetti più controversi dell'approccio di Boltzmann sono stati ormai chiariti, mostrando la correttezza delle sue intuizioni.

a. Moto browniano

Boltzmann non riuscì a convincere tutti i suoi oppositori che gli atomi esistono veramente come realtà fisica e non solo come utile ipotesi per fare calcoli, come riteneva Mach sostenendo che “la teoria atomica gioca in Fisica un ruolo simile a quello di certi concetti matematici, è un modello per facilitare la riproduzione mentale di fatti”. Solo negli anni Dieci del secolo scorso gli ultimi irriducibili (ma non Mach) si arresero: Arrhenius in un congresso a Parigi nel 1911, riassumendo i lavori di Einstein e Perrin sul moto browniano, dichiarò che “dopo questo non è più possibile mettere in discussione la realtà degli atomi come fatto essenziale”.

Gli atomi esistono veramente anche se non si vedono (come a Mach piaceva tanto dire), infatti Perrin li aveva conati dalla formula di Einstein del moto browniano.

Un grano di polline, un oggetto che macroscopicamente è piccolo ma microscopicamente è grande, immerso in un liquido mostra un moto a zig-zag, molto irregolare, ma che statisticamente ha delle proprietà ben precise. Osservando una sua componente spaziale per tempi abbastanza lunghi si ha:

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle \simeq 2Dt,$$

dove $\langle \rangle$ indica la media, ad esempio su tanti grani. Come dimostrato da Einstein nel suo anno mirabile (1905) vale la relazione:

$$D = \frac{T\mathcal{R}}{6\pi\eta a N_A}$$

dove D è il coefficiente di diffusione, \mathcal{R} , η , T , a ed N_A sono rispettivamente la costante dei gas, la viscosità del fluido, la sua temperatura, il raggio della particella colloidale (il grano di polline) ed il numero di Avogadro. Il moto browniano costituisce una magnifica lente di ingrandimento del mondo microscopico e permette di trovare una relazione tra quantità macroscopiche (accessibili sperimenta-

Interventi

talmente) come D , T , R , η ed a , con una quantità microscopica come il numero di Avogadro N_A .

Non sembra che Boltzmann sia stato a conoscenza del lavoro di Einstein del 1905 sul moto browniano.

È interessante il fatto che Einstein non era interessato al fenomeno in sé, il suo scopo dichiarato era mostrare che “*in accordo con la teoria molecolare del calore, corpi di dimensioni visibili al microscopio, sospesi in un liquido sono dotati di movimenti di tale ampiezza da poter essere facilmente osservati. È possibile che il fenomeno che discuto sia simile al così detto moto browniano*”. In altre parole voleva trovare, attraverso la Meccanica statistica, un’evidenza sperimentale conclusiva dell’esistenza degli atomi, perfettamente in linea con il pensiero di Boltzmann.

b. Sviluppi rigorosi sull’equazione di Boltzmann

L’apparato tecnico per dimostrare rigorosamente la validità del teorema H in opportuni limiti è imponente. Partendo da un fondamentale lavoro di Grad del 1948, si è arrivati a formulare e dimostrare in modo rigoroso quanto da Boltzmann intuito con profondo senso fisico. Tra i tanti che hanno partecipato a questo significativo progresso citiamo Illner, Lanford, Shinbrot, Di Perna, Lions, Pulvirenti e Cercignani. La sostanza del loro lavoro può essere riassunta come segue.

Nel limite di Grad:

$$N \rightarrow \infty, \quad \sigma \rightarrow 0, \quad N\sigma^2 \rightarrow \text{cost.} \quad (13)$$

dove N è il numero di molecole nell’unità di volume e σ è il diametro delle molecole, la probabilità di avere il caos molecolare tende ad uno (certezza) se la condizione iniziale del sistema è fuori dall’equilibrio termodinamico e $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ evolve in accordo con l’equazione di Boltzmann e quindi vale il teorema H .

Si può capire il significato fisico del limite di Grad notando che, mentre il volume totale occupato dalle particelle $N\sigma^3 \rightarrow 0$ e il gas diviene estremamente diluito, ciò nonostante, essendo la sezione urto della singola collisione proporzionale a σ^2 e la derivata temporale di $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ proporzionale a $N\sigma^2$, le interazioni sopravvivono consentendo una variazione finita di f .

Nei gas il limite di Grad è fisicamente realistico, ad esempio a temperatura ambiente e pressione atmosferica in 1 cm^3 si hanno $N \sim 10^{20}$ molecole e $\sigma \sim 10^{-8} \text{ cm}$, quindi $N\sigma^2 \sim 1 \text{ m}^2$, mentre il volume occupato dalle particelle è piccolo rispetto al volume totale, infatti $N\sigma^3 \sim 10^{-4} \text{ cm}^3$.

È decisamente impressionante l’accordo di questo risultato con quanto intuito da Boltzmann.

Ringraziamenti

Gli autori desiderano ringraziare Gianni Battimelli, Gian Italo Bischi, Massimo Cencini e Adele La Rana per i loro consigli. ■

“ L’apparato tecnico per dimostrare rigorosamente la validità del teorema H in opportuni limiti è imponente. Partendo da un fondamentale lavoro di Grad del 1948 si è arrivati a formulare e dimostrare in modo rigoroso quanto da Boltzmann intuito con profondo senso fisico. ”

Bibliografia

Sono stati tradotti in italiano il libro più importante di Boltzmann, l’articolo del 1872 in cui introduce la sua famosa equazione, e un’ottima selezione di scritti divulgativi che fornisce un quadro abbastanza completo della sua visione filosofica:

- Boltzmann L., *Lezioni sulla teoria dei gas* (Edizioni Melquíades, 2013).
- Boltzmann L., *Fisica e probabilità* (Edizioni Melquíades, 2010).
- Boltzmann L., *Modelli matematici, fisica e filosofia* (Bollati Boringhieri, 1999).

La figura di Boltzmann, fisico e filosofo (e l’ambiente in cui è vissuto) è presentata in un libro bellissimo e fonte inesauribili di informazioni:

- Cercignani C., *Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms* (Oxford University Press, 1998).

Per qualcosa di meno tecnico ma sempre molto accurato:

- Cercignani C., *Boltzmann, un genio nell’Austria felix* (Collana “I grandi della Scienza”, n. 33, maggio 2003, *Le Scienze*).

Un’interessante video:

- Boltzmann. Il Genio del Disordine scritto da Mussardo G. e Scudo P., diretto da Agapito E. (SISSA, 2007): disponibile su <https://itunes.apple.com/gb/itunes-u/ludwig-boltzmann-genius-disorder/id460927282?mt=10>.

Una bella collezione di articoli sui molti aspetti tecnici e concettuali dell’opera di Boltzmann si trova in:

- Gallavotti G., Reiter W.L. e Yngvason J. (eds), *Boltzmann’s Legacy* (European Mathematical Society, 2008).

Per una presentazione (a volte storicamente infedele, ma sempre interessante) delle idee di Boltzmann in Meccanica statistica:

- Ehrenfest P. and Ehrenfest T., *The conceptual foundation of the statistical approach in Mechanics* (Cornell University Press, New York, 1956, l’edizione originale in tedesco è apparsa nel 1911).

Un bel libro di Meccanica statistica che raccoglie una serie di contributi molto accurati (e spesso con un approccio non convenzionale), scritti originariamente per l’Enciclopedia Treccani, è:

- Gallavotti G., *Statistical mechanics. A short treatise* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).

Per una ricostruzione appassionata delle vicende del moto browniano e la determinazione del numero di Avogadro:

- Perrin J., *Les Atomes* (Alcan, Paris 1913), traduzione italiana *Gli Atomi* (Editori Riuniti, Roma 1981).

Qualcosa di più recente:

- Cohen L., “The History of Noise”, *IEE Signal Processing Magazine*, Novembre 2005, pp. 20 e sgg.
- Baldassarri A., Puglisi A., Villamaina D. e Vulpiani A., “Relazione fluttuazione-dissipazione: una finestra sul mondo microscopico”, *Lettera Matematica PRISTEM 77*, pp. 21-35, [2011].