

Il Teorema H di Ludwig Boltzmann

Simionato Giuseppe

Anno Accademico 2019-2020

Corso di Storia della Fisica - prof. Giulio Peruzzi

"Ritengo che compito della teoria sia costruire un'immagine del mondo esterno che esiste solo in noi, che ci serva da guida in tutti i nostri pensieri ed esperimenti" (Boltzmann 1905)

1 Antefatti

In molti ritengono che la fisica dell'Ottocento porti con sé la forte idea di "un'immagine meccanica del mondo", detta anche *meccanicismo*, dove ogni fenomeno fisico si credeva si potesse interpretare come materia in movimento. La teoria del calore si inserisce in questo contesto con un posto di particolare rilievo. Il tentativo di spiegare il calore come un moto libero degli atomi o delle molecole di cui è costituita la materia è stato portato avanti da diversi fisici nel corso della storia e verso la fine dell'Ottocento la teoria che descrive tale fenomeno aveva fatto propri una serie di strumenti di tipo probabilistico che non si accordavano molto coerentemente con il determinismo contenuto nell'approccio meccanico. La svolta probabilistica della teoria del calore si deve principalmente al fisico austriaco Ludwig Eduard Boltzmann. Nato a Vienna il 20 febbraio del 1844 era un uomo dall'animo inquieto, sempre alla ricerca di una tranquillità che non riusciva a trovare, come dimostreranno i continui spostamenti. Nel 1863 si iscrisse all'Università di Vienna per studiare fisica e tra i suoi insegnanti vi furono J. Petzval, A. von Ettingshausen e J. Stefan, quest'ultimo soprattutto risultò importante per la sua successiva carriera infatti terminati gli studi nel 1866 diventò suo assistente nella stessa Università. Qui cominciò ad approfondire e ad accostarsi con maggiore interesse alle questioni legate alla teoria cinetica dei gas e al secondo principio della termodinamica. Nel 1868 diventò professore di fisica matematica all'Università di Graz dove pubblicò un articolo sull'equilibrio nei sistemi formati da punti materiali; trascorre poi alcuni anni di ricerca prima a Heidelberg con Robert Bunsen e Leo Königsberger e in seguito a Berlino con Gustav Kirchhoff e Hermann von Helmholtz. In tutto questo tempo affiancò sempre agli studi di fisica sperimentale quelli sull'equilibrio dei sistemi meccanici, convinto sempre più dell'idea che i modelli fisici e matematici che l'uomo formula non siano altro che metafore per rappresentare ed esprimere una realtà nella sua essenza altrimenti ineffabile. Il metodo seguito da Boltzmann come scrive il fisico Massimo Badino:



Figura 1: Ludwig Boltzmann (1868)

"Non ammette come unico punto di partenza ciò che è direttamente esperibile e come strumenti di elaborazione le sole leggi della logica e della meccanica, ma aprirsi a qualunque tipo di ipotesi o conclusione, ad analogie e contaminazioni utilizzando metodi e strategie di ragionamento prese anche da altre discipline"¹

o con le parole dello stesso fisico austriaco:

"Si otterrà quindi il miglior risultato usando sempre tutti i mezzi di rappresentazione a seconda della necessità"²

¹si veda [2]

²si veda [2]

Questo ci aiuta a capire il processo che portò Boltzmann ad elaborare il risultato che ottenne nel 1872. Com'è noto l'obiettivo principale della meccanica statistica è quello di stabilire un collegamento, concettuale e logico, tra le proprietà e i comportamenti dei sistemi macroscopici con le sue componenti microscopiche. Già i primi scienziati che si sono trovati di fronte a tale impresa hanno incontrato il grande problema di dover giustificare come leggi fondamentali valide per le parti elementari di un sistema risultino essere reversibili rispetto al tempo, al contrario di quella che è l'irreversibilità dei sistemi macroscopici descritti per esempio dalla termodinamica classica. Il più grande contributo in proposito è stato proprio fornito da Boltzmann nel 1872 con la pubblicazione del teorema H, dove afferma che è riuscito a spiegare come mai ci sia tale incoerenza tra livello microscopico e macroscopico.

Prima di parlare del tentativo di comprensione di Boltzmann dei fenomeni microscopici e dell'incoerenza con il mondo macroscopico, è necessario capire a che punto erano gli sviluppi della teoria del calore di fronte a cui si trova il fisico austriaco. Il fondatore di una teoria meccanica del calore coerente è Rudolf Clausius (1822-1888) che nei suoi primi lavori tratta problemi termodinamici dove considera sempre lo stato di equilibrio e processi che si distinguono solo per cambiamenti infinitesimi, cioè processi quasi statici. Questo perché lo stato di equilibrio è quello più semplice e l'unico che può essere trattato con generalità. Nei suoi lavori inoltre assume come assiomi l'irreversibilità e la tendenza naturale dei sistemi termodinamici ad evolvere verso l'equilibrio. Il modello delle collisioni molecolari proposto da Clausius è molto semplificato, ciò mette in luce che egli considerava tale approccio come un "linguaggio conveniente" per parlare di fenomeni termici, più che una fedele riproduzione della realtà. Clausius introduce inoltre il concetto di cammino libero medio (ovvero la distanza media che una molecola percorre fra due collisioni successive) e per valutare tale grandezza introduce il concetto di probabilità di collisione. Questo è uno dei punti da cui partirà James Clerk Maxwell (1831-1879). I contributi di Maxwell alla teoria del calore sono stati molti, tuttavia verranno ricordati solo quelli utili in questo lavoro. Prima di tutto dalla teoria della probabilità egli deriva il concetto di funzione di distribuzione, cioè la frazione delle molecole totali che possiedono componenti di velocità o energia entro limiti prefissati. Così facendo riesce a descrivere lo stato di equilibrio come una specifica espressione per tale funzione, detta distribuzione di Maxwell. Il fisico scozzese analizzerà poi accuratamente le collisioni molecolari attraverso un approccio probabilistico e meccanico arrivando a definire l'equilibrio come il bilanciamento delle collisioni molecolari di diverso tipo.

È rilevante notare, prima di parlare del teorema di Boltzmann, come la ricerca scientifica ha sempre a che fare con astrazioni, con modelli ideali e schematizzati. Al fine di studiare un determinato sistema quindi lo scienziato lo isola senza stravolgerne gli aspetti a cui ha rivolto l'attenzione e che ritiene significativi. A questo punto si utilizzano diversi "trucchi" per poter studiare il comportamento del sistema, utilizzando solo strumenti che, come diceva Mario Ageno (1915-1992), siano "*innocui*".³ Questa "innocuità" viene spesso assunta implicitamente anche là dove andrebbe controllata e approfondita, come ad esempio l'assunzione di continuità e derivabilità della funzione di distribuzione di Maxwell nella teoria del calore.

2 Il Teorema H

Clausius e Maxwell avevano inteso l'equilibrio termodinamico come uno stato in cui tutte le collisioni molecolari risultano reciprocamente bilanciate, mentre l'ipotesi fatta da Boltzmann nel 1872 è una concezione dello stato di equilibrio come quello tale per cui la funzione di distribuzione è invariante rispetto all'evoluzione temporale. Sarà però nella successiva pubblicazione del teorema nel 1877 che emergerà una concezione del tutto nuova e originale di equilibrio termodinamico, dove irrompe nella fisica la probabilità: lo stato più probabile dell'evoluzione termodinamica di un sistema è di fatto lo stato di equilibrio. Nonostante solo nel secondo articolo viene presentata un'esplicita connessione tra teoria cinetica e probabilità, già nel 1872 sono contenute la maggior parte delle assunzioni che verranno sviluppate nei successivi lavori. Nella prefazione del suo articolo il fisico austriaco riconosce fin da subito il carattere probabilistico delle leggi che utilizza, evidenziando però, saldo nella sua fede

³si veda [1]

nella meccanica, che l'utilizzo della probabilità in fisica sebbene non produca certezza assoluta riguardo ai fenomeni, non sarebbe corretto affermare che produca incertezza. Come scrive egli stesso:

*"Sarebbe un errore credere che la teoria meccanica del calore sia soggetta ad incertezza solo perché in essa vengono utilizzati i teoremi del calcolo della probabilità."*⁴

La teoria della probabilità è un insieme di strumenti logici e matematici, è uno di quelli che Ageno definirebbe "trucchetti" per manipolare i dati a nostra disposizione e studiare un sistema. Seguendo sempre le parole dello stesso Boltzmann, la probabilità non è un compromesso a cui scendiamo perché non siamo in grado di conoscere a pieno un sistema, ma è una vera e propria strategia che ci permette di ottenere risultati estremamente precisi se si rispettano determinate premesse:

*"Non si confonda una legge dimostrata in modo incompleto, la cui correttezza in seguito a ciò è problematica, con una legge perfettamente dimostrata del calcolo delle probabilità; quest'ultima rappresenta, come il risultato di qualsiasi altro calcolo, una conseguenza necessaria di premesse date e si rivela altrettanto fondata sull'esperienza non appena queste siano soddisfatte, se solo viene portato all'osservazione un numero grande di casi, cosa che avviene sempre nella teoria del calore visto l'enorme numero di molecole."*⁵

La condizione di applicazione delle leggi probabilistiche è quindi data dal grande numero di molecole, o in altre parole, dall'elevato numero di gradi di libertà del sistema. In tali condizioni le previsioni probabilistiche forniscono risultati che sono "conseguenze logiche delle premesse", così che l'approccio probabilistico diventa quello ottimale per lo studio dei sistemi meccanici con un grande numero di gradi di libertà, similmente a quelli in cui si applica la nota teoria cinetica.

Uno dei problemi del teorema H che lo espose a diverse critiche e accesi dibattiti fu che le premesse fatte dal fisico austriaco non furono propriamente considerate, o usando le parole di Ageno non furono propriamente "innocue".

Il teorema H si fonda su alcuni elementi probabilistici che ora verranno brevemente presentati. Particolarmente importanti innanzitutto sono l'ipotesi del disordine molecolare e le ipotesi sulle collisioni tra due molecole, seguono poi:

1. le molecole sono puntiformi e in numero elevato;
2. le molecole si muovono di moto rettilineo con velocità uniforme;
3. le collisioni avvengono solo tra due molecole sufficientemente vicine tra loro;
4. il tempo di collisione è infinitesimo;
5. gli urti con le pareti sono elastici;
6. tutte le direzioni sono equiprobabili;
7. la funzione di distribuzione $f(x,t)$ cambia valore esclusivamente mediante le collisioni molecolari;

Considerando il disordine molecolare come una caratteristica del sistema, si potrebbe dire che esso esprima come non ci siano configurazioni particolari e che richieda che tutte le correlazioni dinamiche siano annichilite dopo un certo tempo, o in altre parole che la storia passata del sistema non abbia rilevanza per il comportamento futuro. Date le premesse allora enunciamo il Teorema H: *ad ogni distribuzione di stato del sistema $f(x,t)$, possiamo associare il valore di un'opportuna funzione H della distribuzione stessa. Indipendentemente dallo stato iniziale, la funzione H diminuisce monotonamente con il tempo per effetto delle collisioni molecolari tendendo ad un valore minimo che corrisponde alla distribuzione di Maxwell:*

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial H[f(x,t)]}{\partial t} = H_{Maxwell} \quad (1)$$

⁴si veda [2]

⁵si veda [2]

La definizione di H è dunque significativa quando sono soddisfatte precise condizioni, ossia che dividendo il volume dello spazio delle fasi in tante celle di volume infinitesimo, ogni cella contenga un elevato numero di punti e contemporaneamente che i punti che cadono all'interno di tale cella si possano considerare in buona approssimazione distribuiti uniformemente in tutto il suo volume. Le condizioni sotto le quali il teorema risulta valido vengono però solo in parte enunciate da Boltzmann nel 1872, infatti viene detto esplicitamente che la legge di distribuzione non deve dipendere dalle coordinate delle molecole, ma essere la stessa in ogni punto del contenitore, cioè il gas deve essere molarmente disordinato. Non viene enunciata esplicitamente tuttavia la condizione che il gas debba essere molecolarmente disordinato.

3 Critiche e sviluppi del teorema

In seguito alla pubblicazione del teorema H , Boltzmann nel 1873 ritorna a Vienna dove diviene professore di matematica all'Università e dove studia alcuni problemi legati all'elasticità. Tre anni dopo, ritornato a Graz come professore di fisica sperimentale, Johann Josef Loschmidt critica il suo lavoro sulla teoria cinetica dei gas, in quello che è poi passato alla storia come il "Paradosso di Loschmidt". Nel 1877 Boltzmann riproporrà quindi una nuova versione del teorema H come risposta a tale critica. Il paradosso si può enunciare nel seguente modo: *considerando un gas che a partire da uno stato di non equilibrio ha raggiunto l'equilibrio, grazie alla reversibilità delle leggi della meccanica deve essere possibile invertendo le velocità, a partire dallo stato finale, ripercorrere il cammino a ritroso e giungere allo stato di non equilibrio iniziale. In contraddizione con quanto affermato dal teorema H è possibile che uno stato si evolva lontano dall'equilibrio.*

La critica stessa presentava anche però la via per la sua soluzione: la differenza tra l'evoluzione verso l'equilibrio dalle altre evoluzioni sta nel fatto che la prima non è di natura meccanica. Loschmidt aveva mostrato infatti che possiamo distinguere diverse configurazioni in cui il sistema si può trovare e che ci sono modi diversi per ottenerle. Boltzmann partendo dallo stesso argomento mostra che i modi per ottenere configurazioni di equilibrio sono più numerosi di quelli per ottenere il non equilibrio, quindi lo stato di equilibrio assume una concezione probabilistica. La trattazione probabilistica del problema ammette che da un preciso microstato un gas abbia probabilità non nulla di passare ad un altro qualsiasi di un insieme continuo di microstati, tutti diversi tra loro. A partire da queste considerazioni e applicandole al secondo principio della termodinamica, il fisico austriaco ottiene inoltre una nuova espressione dell'entropia di un sistema: $S = k_B \cdot \ln(W)$.⁶ Boltzmann ha dunque messo in relazione l'entropia del sistema con il numero di microstati del sistema stesso, in modo che l'entropia cresce al crescere del numero di microstati.

Successivamente nel 1896, dopo aver insegnato a Monaco e mentre si trovava a Vienna come professore alla cattedra del suo vecchio maestro Stefan, Zermelo propone il paradosso della ricorrenza sfruttando un risultato ottenuto da Poincaré. Egli mostra che un sistema dovrà tornare arbitrariamente vicino al suo stato iniziale dopo un certo tempo, permettendo così il passaggio da uno stato di equilibrio a uno di non equilibrio e violando il teorema H . Boltzmann risponde utilizzando ancora una volta un trattazione probabilistica e sviluppando l'idea di una freccia del tempo termodinamica. Per un sistema con un elevato numero di gradi di libertà che a partire da una condizione di non equilibrio si è portato a una di equilibrio, il tempo medio per ritornare alla condizione iniziale è estremamente grande, dell'ordine di $10^{10^{24}}$. Non è escluso quindi che il sistema evolva in tale modo ma a causa del tempo che impiegherebbe è irrilevante per lo studio dei fenomeni considerati.

In questo modo il fisico austriaco evita il paradosso ma senza risolverlo realmente, rimangono infatti alcune questioni aperte che verranno risolte solo con l'avvento della meccanica quantistica. Un problema di cui lo stesso Boltzmann non è riuscito a trovare una soluzione è quello enunciato all'inizio di questo lavoro dell'esclusione a livello macroscopico dei processi inversi a entropia decrescente, in altre parole dell'irreversibilità. La soluzione che emergerà negli anni successivi per opera di altri fisici sta in una condizione assunta per la formulazione del teorema H : l'urto elastico con le pareti. Schematizzando una parete come una superficie piana è possibile evitare diverse complicazioni dovute ad

⁶dove k_B è la costante di Boltzmann e W il numero di microstati possibili per un singolo macrostato

effetti di parete, ma tale schematizzazione è sempre valida? È evidente che finché le dimensioni della sferetta sono molto maggiori degli elementi che costituiscono la parete l'ipotesi non crea nessun problema, tuttavia per le molecole di un gas che hanno lo stesso ordine di grandezza se non inferiore cosa accade? Ecco allora che emerge come una schematizzazione della parete e delle condizioni dell'urto di una molecola contro di essa falsano la natura del sistema proprio negli aspetti interessati. In conclusione il teorema H di Ludwig Boltzmann è stato un punto di svolta nello studio della teoria cinetica dei gas, permettendo alla probabilità di fare il suo ingresso nello studio di un fenomeno fisico non più solo come uno strumento, ma come fondamento delle leggi stesse, modificando nel profondo l'approccio meccanicista. Nonostante le critiche e le incoerenze del teorema, con i suoi problemi rimasti aperti, si può affermare che resti dal punto di vista dell'evoluzione del pensiero epistemologico di importanza fondamentale.

Riferimenti bibliografici

- [1] Ageno Mario (1992), *Le origini della irreversibilità*, Bollati Boringhieri, Torino
- [2] Badino Massimo (2011), *Ludwig Boltzmann - Fisica e Probabilità*, Edizioni Melquiades, Milano
- [3] Baldovin Fulvio (2019), *Statistical mechanics - Lecture notes*
- [4] Boltzmann Ludwig (1974), a cura di Brian McGuinness, *Theoretical Physics and Philosophical Problems*, D.Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, Boston-U.S.A
- [5] Zanarini Gianni (199), *Ludwig Boltzmann - Una passione scientifica*, Tessere Profili, Napoli