

III.6. Fisica molecolare ed entropia

- ⌘ Perché la natura rispetta la II legge della termodinamica?
- ⌘ Entropia e probabilità
- ⌘ Il moto browniano è dovuto alle fluttuazioni statistiche
- ⌘ Moto browniano e misura del numero di Avogadro
- ⌘ Quesiti di fine capitolo
- ⌘ Problemi di fine capitolo e approfondimenti

6.1 Perché la natura rispetta la II legge della termodinamica ?

6.1.1 POSITIVISMO E RIDUZIONISMO: UNA DISCUSSIONE DELLA SECONDA METÀ DELL'OTTOCENTO

La II legge della termodinamica fin dalla sua individuazione come legge generale ha svolto un ruolo del tutto speciale nei dibattiti sulla conoscenza scientifica per due ragioni:

- si tratta di una legge molto generale, cioè applicabile a *contesti molto diversi*, dalla chimica, alla termodinamica, allo studio delle macchine termiche, alla meteorologia, alla sociologia, alla dinamica delle popolazioni.
- si tratta di una legge che, a prima vista, sembra *molto naturale, ma inspiegabile*.

Come abbiamo visto nel capitolo dedicato alla teoria cinetica, un gruppo importante di fisici teorici, nella II metà dell'800, si posero l'obiettivo di spiegare in termini molecolari le leggi e i fenomeni riguardanti il calore, i cambiamenti di stato, il comportamento di liquidi e gas.

La speranza era quella, utilizzando le leggi collaudate della meccanica e modelli che assimilavano il mondo microscopico ad una copia su piccola scala di quello macroscopico, di dare una spiegazione-comprensione di queste leggi operandone la deduzione entro il modello.

Questo tentativo viene di solito classificato sul piano filosofico come una forma di *meccanicismo*, il tentativo cioè di utilizzare la meccanica come strumento di spiegazione di ogni legge di natura; ma nel programma reale degli scienziati del tempo va più correttamente inquadrato come una forma di *riduzionismo*, cioè come tentativo di spiegare la complessità del mondo attraverso un insieme di leggi più ristretto indipendentemente dalla loro appartenenza alla meccanica.

La scelta di non limitarsi alla meccanica derivava dalla consapevolezza della irriducibilità del mondo fisico alle sole leggi della meccanica resa sempre più evidente dai risultati emersi dallo studio sistematico dell'elettromagnetismo.

Questo processo finì per sfociare nella fisica degli atomi e delle molecole e si rivelò estremamente fecondo sia sul piano pratico sia sul piano metodologico:

- sul piano pratico perché determinò una accelerazione dei processi di scoperta scientifica agevolati dall'allargamento del campo di studio
- sul piano metodologico perché consentì il sorgere (attraverso gli studi di fisica di sistemi) di teorie scientifiche diverse dalla meccanica, complesse, sofisticate e con un rapporto scienza-esperienza molto più mediato di quanto non si aspettassero i sostenitori di una idea della scienza come pura e semplice trascrizione di fatti e osservazioni.

Una parte degli scienziati di fine ottocento, più vicini alle istanze antime tafisiche del *positivismo*, assunsero una posizione di rifiuto dell'atomismo.

meccanicismo e/o riduzionismo



dalla termodinamica



alla fisica atomica e molecolare

Gli *atomi* e le molecole, per loro, erano una realtà indimostrabile e potevano al più essere considerati come una *comoda finzione*: comoda perché aiutava a far tornare i conti delle osservazioni (come nel caso della chimica), ma nulla più di una finzione cui non bisognava assegnare alcuna grado di realtà.

Secondo queste impostazioni le masse atomiche (che allora venivano chiamate pesi atomici) erano dei semplici rapporti in peso, quelli con cui gli elementi si combinavano tra loro e il numero atomico della tabella di classificazione di Mendeleev altro non era che il numero ordinale secondo cui gli elementi venivano classificati in base ad una ciclicità nel ripresentarsi delle medesime proprietà.

L'argomento più forte portato dai sostenitori della *inutilità dell'atomismo* aveva a che fare con il II principio della termodinamica.

Le leggi della meccanica sono reversibili rispetto alla *inversione temporale* perché, derivando dalla II legge della dinamica contengono, per quanto riguarda la dipendenza dal tempo, solo termini in $(\delta t)^2$ che derivano a loro volta dalla accelerazione. Se si esegue una inversione temporale (trasformazione $t \rightarrow -t$) si ha $\delta t \rightarrow -\delta t$ mentre i termini in $(\delta t)^2 = (-\delta t)^2$ non cambiano.

Ciò significa che le equazioni della meccanica non sono sensibili alla inversione temporale: *la meccanica non distingue tra passato e futuro* o detto diversamente *il tempo della meccanica non ha una freccia*. Come mai allora esistono invece in natura una miriade di fenomeni dissipativi, di diffusione, di evoluzione, di degradazione energetica, di vita in cui il *tempo ha una freccia*.

Secondo i positivisti l'atomismo non sarebbe mai riuscito a spiegare queste cose e le uniche leggi veramente generali da cui partire erano i due principi della termodinamica che andavano assunti come *paradigmi indimostrabili della conoscenza scientifica*.

- la conservazione della energia (*funzione di stato energia interna*)
- l'esistenza di un verso nelle trasformazioni (*funzione di stato entropia*).

6.1.2 OSTWALD: LA DISFATTA DELL'ATOMISMO

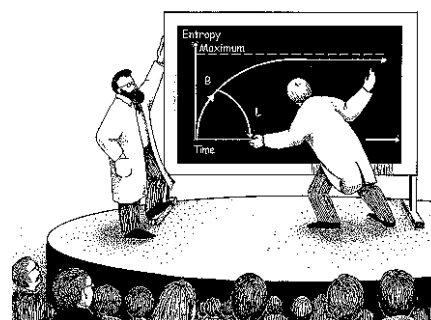
Sentiamo come il chimico *Wilhelm Ostwald*, scopritore del processo industriale di produzione dell'acido nitrico (che nel 1909 avrà il premio Nobel per le ricerche sugli equilibri di reazione) esprime in un famoso articolo del 1895 intitolato *la disfatta dell'atomismo contemporaneo* il punto di vista suo e del mondo della scienza positivista:

Ciò che ho detto per un caso particolare ha una portata molto più vasta. Rifiutare la costruzione meccanica dell'universo significa infirmare il principio stesso della concezione materialistica generale, nel senso scientifico del termine. È un'impresa vana, miseramente fallita di fronte a ogni esperienza seria, voler dare conto, attraverso la meccanica, di tutti i fenomeni fisici conosciuti; quest'impresa ancor meno può avere successo, ove sia estesa ai fenomeni incomparabilmente più complessi della vita organica. Il tentativo non ha neppure il valore di un'ipotesi ausiliaria: è un *errore puro e semplice*.

L'errore salta agli occhi nel fatto seguente: in tutte le equazioni meccaniche il segno della variabile che rappresenta il tempo può cambiare; in altri termini, i fenomeni della meccanica razionale possono seguire il corso del tempo o risalirlo. Nel mondo della meccanica razionale non c'è un passato o un avvenire, nel senso in cui c'è nel nostro: l'albero può ridiventare pollone e seme, la farfalla bruco, il vecchio bambino. Perché questi fatti non si producono nella realtà? La teoria meccanica non lo spiega; e, proprio in virtù delle proprietà delle equa-



Mendeleev e la tavola periodica



Secondo Boltzmann l'entropia dell'universo dovrebbe tendere asintoticamente verso un massimo, ma Loschmidt replica che in base alle leggi della meccanica se si invertano le velocità delle particelle anche l'evoluzione dell'universo dovrebbe invertirsi.

L'argomento sarà il cavallo di battaglia dei positivisti contrari all'atomismo



Wilhelm Ostwald (1853-1932)

zioni, non può spiegarlo. Il fatto che nella natura reale i fenomeni non siano reversibili condanna pertanto irrevocabilmente il materialismo fisico.

Si dirà: ma, se bisogna rinunciare agli atomi e alla meccanica, quale sarà la nostra immagine della realtà? *Non c'è bisogno di immagini e di analogie.* Non c'interessa vedere il mondo più o meno deformato in uno specchio curvo; bisogna guardarlo direttamente, nei limiti in cui le nostre forze intellettuali ce lo consentono. Si tratta di stabilire rapporti tra realtà diverse, ossia tra grandezze tangibili e misurabili, in modo che, essendo date le une, se ne possano dedurre le altre: ecco il compito che la scienza deve assolvere, ma che essa non assolve quando s'appaga di un'immagine più o meno ipotetica.

Ostwald aveva torto e, da persona seria, lo riconoscerà. Questo dibattito si concluse con la vittoria dell'atomismo dopo che, grazie ai lavori di J. Perrin nel 1908, si ottennero numerose misure (concordanti e provenienti da campi di indagine e da teorie diverse) del numero di Avogadro.

6.1.3 MAX PLANCK: IL REALISMO DEI FISICI



Planck

Paradossalmente, negli anni della discussione più accesa che sembrava far propendere la vittoria (almeno sul piano accademico) dalla parte degli antiatomisti, erano in corso una serie di lavori in ambito sperimentale che *avrebbero aperto non la strada, ma la autostrada dell'atomismo*: raggi catodici e scoperta dell'elettrone, scoperta dei raggi X e possibilità di indagare microstrutture cristalline, studio degli spettri atomici, radioattività e fenomeni da cui si evince non solo l'esistenza degli atomi ma anche il fatto che essi hanno una struttura, analisi del moto browniano come effetto del moto delle molecole.

Riteniamo utile proporre agli studenti un brano di Max Planck (1858-1947) tratto da un articolo del 1913 e intitolato *Nuovi orizzonti nella fisica*. Planck, nel 1913 era un rigoroso scienziato militante: un conservatore che nel 1900 aveva aperto la strada della meccanica quantistica con il primo articolo in cui si sosteneva il carattere discreto, cioè granulare, della energia.

Lo stile di Planck è di una semplicità disarmante e tratta della necessità di guardare avanti e di non farsi impastoiare in dispute da cui alla fine si smarrisce il senso del reale.¹



Trentacinque anni fa Hermann von Helmholtz affermò che le nostre percezioni possono fornirci non un'immagine, ma tutt'al più un segno del mondo esteriore. Non abbiamo infatti alcun punto di riferimento che ci permetta di affermare l'esistenza di una qualche somiglianza fra i fenomeni del mondo esterno e le sensazioni che esse provocano in noi: tutte le nostre rappresentazioni del mondo esteriore non rispecchiano in ultima analisi che le nostre proprie sensazioni. Che senso ha contrapporre alla nostra coscienza una « natura in sé » indipendente da quella? Non sono forse le cosiddette leggi naturali nulla più che regole opportune con cui noi ricapitoliamo nel modo più preciso e comodo possibile il decorso nel tempo delle nostre sensazioni? Se così fosse, non solo il senso comune, ma anche le scienze esatte sarebbero da tempo immemorabile in errore; poiché è innegabile che finora la fisica ha lavorato a tener nettamente distinti, per quanto è possibile, i fenomeni del mondo esterno dalle sensazioni umane.

Per liberarsi da questa inceppante difficoltà non c'è che da proseguire ancora un passo innanzi in quest'ordine di pensieri. Supponiamo di avere trovato un'immagine fisica del mondo che soddisfi a tutte le esigenze, ossia che possa rappresentare in modo perfettamente esatto tutte le leggi naturali trovate empiricamente. Non si potrà dimostrare in alcun modo che quell'immagine sia simile, anche solo approssimativamente, alla natura « reale ». Ma questo enunciato ha il suo rovescio, su cui si usa insistere molto meno: ossia non potrà essere con-

¹ L'intera raccolta *"La conoscenza del mondo fisico"* ed. Boringhieri è alla portata di uno studente liceale e costituisce una miniera di spunti di riflessione sulla scienza e sulla fisica vista con gli occhi di un protagonista. Da leggere: *per chi ama pensare*.

futata neppure l'opinione assai più ardita che quell'immagine del mondo riproduca in tutti i punti senza eccezione e con assoluta fedeltà la natura reale. Infatti per poter semplicemente tentare una confutazione di tal genere bisognerebbe sapere qualcosa di certo sulla natura reale, e ciò è notoriamente impossibile.

Qui ci si para dunque dinanzi un'enorme lacuna in cui nessuna scienza potrà mai penetrare; riempire questa lacuna è compito non della ragion pura, ma della ragion pratica e del buon senso.

Una intuizione del mondo non è mai dimostrabile scientificamente; ma è altrettanto certo che essa resiste incrollabile ad ogni tempesta purché rimanga in accordo con sé stessa e coi dati dell'esperienza. Non ci si venga a dire che anche nella più esatta di tutte le scienze si possa procedere senza una intuizione del mondo, ossia senza ipotesi indimostrabili. Anche in fisica non si è beati senza la fede, per lo meno senza la fede in una realtà fuori di noi. È questa fede sicura quella che indica la via all'impulso creatore che ci spinge, quella che offre gli appigli necessari alla fantasia che va tastando il terreno, quella che sola può ravvisare lo spirito stanco per gli insuccessi e spronarlo a nuovi balzi in avanti. Uno scienziato che nei suoi lavori non si lasci guidare da un'ipotesi, prudente e provvisoria quanto si vuole, rinuncia a priori all'intima comprensione dei suoi stessi risultati. Chi rigetta la fede nella realtà degli atomi e degli elettroni, o nella natura elettromagnetica della luce, o nell'identità fra calore dei corpi e movimento, riuscirà certamente a non farsi mai cogliere in contraddizioni logiche od empiriche. Ma resta a vedersi come riuscirà, partendo dal suo punto di vista, a far progredire la conoscenza scientifica.

D'accordo: la fede non ci riesce da sola e, come la storia di ogni scienza insegna, può anche condurre in errore e degenerare in ristrettezza mentale ed in fanatismo. Perché la fede sia sempre una guida fidata bisogna continuamente controllarla in base alle leggi del pensiero ed all'esperienza, e a tale scopo nulla vale come il lavoro coscienzioso, faticoso e pieno di abnegazione del singolo ricercatore. Anche un re della scienza, se il caso si presenta, deve sapere e voler fare il facchino, in laboratorio o in archivio, all'aria libera o a tavolino. È proprio in queste dure lotte che l'intuizione del mondo matura e si affina. Solo chi ha provato di persona che cosa sia questo processo, saprà apprezzarne appieno il significato.

6.1.4 IL VERSO DELLE TRASFORMAZIONI È GUIDATO DALLA PROBABILITÀ

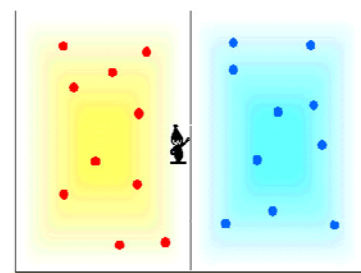
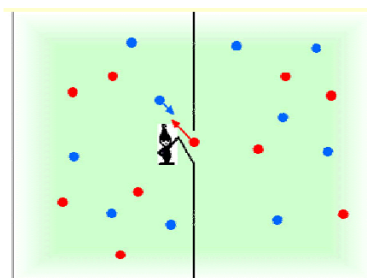
A prima vista, la irreversibilità dei processi termici appare paradossale, perché, in ultima analisi, i processi termici si riducono a processi meccanici: il moto e la interazione tra le molecole. Ma se i processi meccanici sono reversibili, perché quelli termici sono irreversibili?

Questa apparente contraddizione viene risolta attraverso la *meccanica statistica*, in cui si applicano tecniche statistiche allo studio del comportamento di sistemi composti da un numero molto elevato di particelle. Per introdurre le idee basilari della meccanica statistica consideriamo un esempio di sistema abbastanza semplice ma che inizia già a possedere significative proprietà statistiche: un sistema composto da un recipiente contenente palline identiche ma di colore diverso: dieci palline verdi di sotto e dieci palline bianche di sopra.

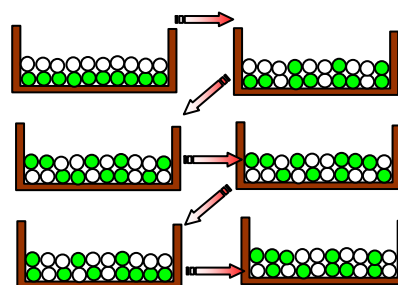
Se agitiamo il contenitore le palline si mischiano e, nei due strati, avremo sia palline bianche sia palline verdi. Per quanto si continui ad agitare il contenitore le palline, praticamente, non ritornano mai alla configurazione di partenza: *il processo di agitazione delle palline è irreversibile*. Una disposizione ordinata si trasforma spontaneamente in una disordinata, e non capita mai, spontaneamente, il viceversa.

Perché questo processo è irreversibile? *Come fanno le palline a sapere di doversi disporre in modo disordinato e non in modo ordinato?* Riusciremo a rispondere a queste domande calcolando il numero di modi diversi in cui 10 palline bianche e 10 palline verdi si possono disporre su due file.

Non ci si venga a dire che anche nella più esatta di tutte le scienze si possa procedere senza una intuizione del mondo, ossia senza ipotesi indimostrabili. Anche in fisica **non si è beati senza la fede**, per lo meno senza la fede in una realtà fuori di noi



Se riuscissimo a riconoscere le molecole veloci potremmo separarle da quelle lente e violare così il II principio della termodinamica



L'evoluzione avviene come passaggio dagli stati meno probabili a quelli più probabili



alcuni padri del calcolo delle probabilità:
Leibniz, Fermat, Pascal, Bernoulli, Gauss

Per semplificare la rappresentazione indichiamo le palline bianche con lettere maiuscole e quelle verdi con lettere minuscole. Supponiamo che nella riga superiore siano presenti 7 palline verdi e tre bianche. Naturalmente nella riga sottostante ci saranno tre palline bianche e sette verdi: la distribuzione nella riga superiore determina automaticamente quella nella riga inferiore.

Calcoliamo ora quante combinazioni corrispondono a questa distribuzione.²

Tra dieci palline bianche possiamo sceglierne tre in diversi modi: ABC, ABG, EFJ, ... Il loro numero è pari al *numero di combinazioni di dieci oggetti presi tre alla volta* e, per calcolarlo, basta osservare che nel primo posto si può scegliere tra 10 palline, nel secondo tra 9 e nel terzo tra 8: complessivamente si può scegliere in $10 \times 9 \times 8$ modi.

D'altra parte, poiché le palline sono indistinguibili tra loro all'interno della riga, dobbiamo tenere conto che ABC, BCA, ACB, ... corrispondono per noi ad un unico caso, e pertanto dovremo dividere il risultato precedente per il numero di modi in cui si possono permutare le tre lettere (sono gli anagrammi di ABC).

Questo numero è pari a $3 \times 2 \times 1$ perché il primo posto può essere scelto in tre modi, il secondo in due e il terzo in uno solo.

Se indichiamo le combinazioni di 10 oggetti su 3 posti con $C_{10,3}$ avremo

$$\text{che: } C_{10,3} = \frac{10 \times 9 \times 8}{1 \times 2 \times 3} = 120$$

Allo stesso modo possiamo calcolare il numero di combinazioni di 10 oggetti su 7 posti:

$$C_{10,7} = \frac{10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6 \times 5 \times 4}{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5 \times 6 \times 7} = \frac{10 \times 9 \times 8}{1 \times 2 \times 3} = 120$$

Poiché le palline bianche possono essere scelte in maniera indipendente da quelle verdi (salvo il fatto che la somma delle due deve fare 10), il numero totale di combinazioni di 3 palline bianche con 7 palline verdi è pari a $C_{10,7} \times C_{10,3} = (120)^2 = 14'400$.

Allo stesso modo si possono calcolare le altre combinazioni di 2 bianche con 8 verdi, di 4 bianche con 6 verdi e così via. I risultati di questi calcoli sono riportati nella tabella qui di seguito insieme alle percentuali corrispondenti.

Stato	Bianche	Verdi	Numero di combinazioni corrispondenti	%
1	10	0	$C_{10,10} \times C_{10,0} = 1$	0.00054
2	9	1	$C_{10,9} \times C_{10,1} = (C_{10,1})^2 = 10^2 = 100$	0.05446
3	8	2	$C_{10,8} \times C_{10,2} = (C_{10,2})^2 = \left(\frac{10 \times 9}{1 \cdot 2}\right)^2 = 2'025$	1.096

² Per agevolare la lettura a chi non conosca nemmeno i fondamenti del calcolo combinatorio viene svolta la trattazione in tutti i suoi dettagli.

Stato	Bianche	Verdi	Numero di combinazioni corrispondenti	%
4	7	3	$C_{10,7} \times C_{10,3} = (C_{10,3})^2 = \left(\frac{10 \times 9 \times 8}{1 \times 2 \times 3}\right)^2 = 14'400$	7.794
5	6	4	$C_{10,6} \times C_{10,4} = (C_{10,4})^2 = \left(\frac{10 \times 9 \times 8 \times 7}{1 \times 2 \times 3 \times 4}\right)^2 = 44'100$	23.87
6	5	5	$C_{10,5} \times C_{10,5} = (C_{10,5})^2 = \left(\frac{10 \times 9 \times 8 \times 7 \times 6}{1 \times 2 \times 3 \times 4 \times 5}\right)^2 = 63'504$	34.37
7	4	6	$C_{10,4} \times C_{10,6} = (C_{10,4})^2 = 44'100$	23.87
8	3	7	$C_{10,3} \times C_{10,7} = (C_{10,3})^2 = 14'400$	7.794
9	2	8	$C_{10,2} \times C_{10,8} = (C_{10,2})^2 = 2'025$	1.096
10	1	9	$C_{10,1} \times C_{10,9} = (C_{10,1})^2 = 100$	0.05446
11	0	10	$C_{10,0} \times C_{10,10} = (C_{10,0})^2 = 1$	0.00054
Tabella III.6.1			Totale..... : 184'756	100.00

6.1.5 QUALCHE CENNO DI CALCOLO COMBINATORIO PER CHI VOGLIA SAPERNE DI PIÙ

Il *calcolo combinatorio* si occupa di determinare il numero di modi in cui un certo numero di oggetti possono andare ad occupare un certo numero di posti.

Se si riflette un attimo si tratta del calcolo basilare per applicazioni matematiche quali il calcolo delle probabilità e la teoria dei giochi d'azzardo (oltre che naturalmente per la matematica applicata al calcolo dei premi per le polizze assicurative).

Nel calcolo combinatorio si ha a che fare molto spesso con moltiplicazioni del tipo $1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n$ e per questa ragione si introduce un simbolo matematico detto *fattoriale di n* che si scrive $n!$ definito appunto come:

$$n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \dots n \quad (\text{III.6.1})$$

- Il tipo più semplice di allineamento riguarda il calcolo del numero di modi in cui un numero n di oggetti tra loro distinguibili possono occupare n posti. Si parla in questo caso di *permutazioni di n oggetti* e il loro numero si scrive P_n . Poiché il primo posto può essere occupato in n modi, il secondo in $n - 1$ modi, e così via si ha che:

$$P_n = n \cdot (n - 1) \cdot (n - 2) \dots 2 \cdot 1 = n! \quad (\text{III.6.2})$$

Si calcola in questo modo, per esempio, il numero di anagrammi che si possono formare con la parola *amor*: mora, ramo, roma, orma, ...

- Se si generalizza questo concetto e si chiede di sapere in quanti modi si possono collocare n oggetti su m posti con $m \leq n$ si ottengono le *disposizioni di n oggetti in classe m* indicate con $D_{n,m}$.

Con considerazioni assolutamente identiche alle precedenti salvo il fatto di fermarsi prima di arrivare a 1 (quando tutti i posti sono esauriti) si ottiene:

$$D_{n,m} = n \cdot (n - 1) \dots (n - m + 1) \quad (\text{III.6.3})$$

Permutazioni di n oggetti: corrispondono al calcolo degli anagrammi di lettere distinte

Disposizioni di n oggetti in classe m: due disposizioni differiscono o per contenuto o per posizione

Le permutazioni sono un caso particolare di disposizioni e si vede subito (moltiplicando sopra e sotto per $(n-m)!$ che:

$$D_{n,m} = \frac{n!}{(n-m)!}$$

Le disposizioni di n oggetti in classe m consentono, per esempio, di calcolare la probabilità che, al gioco del lotto, si indovini un cinquina secca su una data ruota. Il successo si realizza una volta su $D_{90,5} = 90 \cdot 89 \cdot 88 \cdot 87 \cdot 86 = 5'273'912'160$

Combinazioni di n oggetti su m posti: le combinazioni differiscono solo per contenuto

- Se infine si considera un dato allineamento indistinguibile da un altro formato dagli stessi oggetti presi in un ordine diverso si ottiene il concetto di *combinazione di n oggetti in classe m* . Le combinazioni si indicano con il simbolo: $C_{n,m}$

Si intuisce che il numero di combinazioni è inferiore a quello delle corrispondenti disposizioni. Poiché, dati m posti i suoi occupanti si possono permutare tra loro in $m!$ modi si ottiene

$$C_{n,m} = \frac{D_{n,m}}{P_m} = \frac{n!}{m! \cdot (n-m)!} \quad (\text{III.6.4})$$

In questo modo si ottiene la probabilità relativa all'esempio della cinquina quando si prescinda all'ordine di estrazione. Questa volta il numero di casi possibili su 1 valido è un po' più bassa, ma sempre impressionante:

$$C_{90,5} = \frac{5'273'912'160}{5!} = 43'949'268$$

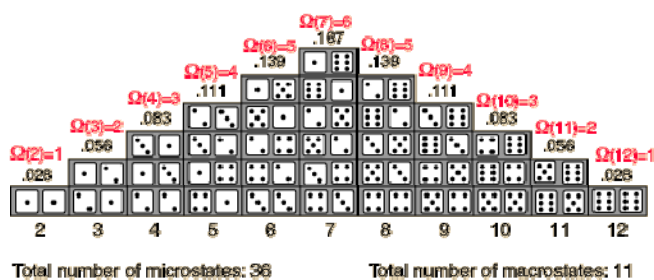
Se si riflette sulla (III.6.4) e sulla sua struttura simmetrica si vede immediatamente che la proprietà di simmetria emersa nella tabella è del tutto generale e cioè: ³

$$C_{m,n} = C_{m,m-n}$$

6.1.6 MACROSTATO, MICROSTATO E PROBABILITÀ TERMODINAMICA

Supponiamo di agitare il contenitore e, dopo ogni scuotimento, di fotografare la ridistribuzione di palline che si ottiene. Se facesimo un gran numero di fotografie, per esempio un milione, ce ne sarebbero 5 o 6 in tutto con le palline bianche sulla riga superiore e altrettante con quelle verdi. Ma il numero di fotografie con 5 palline bianche e 5 verdi sarebbe di circa 344'000 (il 34.37%).

Un sistema di 10 palline bianche e di 10 palline verdi può trovarsi in 11 stati diversi. I diversi stati però non sono tra loro equivalenti perché si possono realizzare attraverso un diverso numero di combinazioni.



³ Le combinazioni, oltre che con il simbolo $C_{n,m}$ sono anche indicate con il cosiddetto *coefficiente binomiale* $\binom{n}{m}$ così chiamato perché rappresenta il coefficiente di posto m dello sviluppo del polinomio $(a + b)^n$.

I valori dei coefficienti binomiali si trovano su tutte le calcolatrici scientifiche. Le combinazioni godono di una importante proprietà, facilmente dimostrabile in modo diretto e che consente di costruire il cosiddetto triangolo di Tartaglia che viene insegnato nella fase iniziale dei corsi di algebra: $\binom{n}{m} = \binom{n-1}{m-1} + \binom{n-1}{m}$

Si chiama *probabilità termodinamica* di un dato stato di un sistema di corpi il numero di combinazioni dei componenti singoli del sistema che realizzano tale stato. In base alla definizione data la probabilità termodinamica differisce formalmente (ma non concettualmente) dalla ordinaria nozione di probabilità (casi favorevoli su casi possibili).

In letteratura si trova anche la seguente terminologia: lo stato del sistema di corpi visto come un tutto osservabile su scala macroscopica si chiama *macrostato* (stato a livello macroscopico), mentre lo stato dei singoli componenti è detto *microstato* e si dice che si chiama *probabilità termodinamica* il numero di microstati corrispondenti ad un dato macrostato.

Dalla tabella III.6.1 si vede che la più alta probabilità termodinamica corrisponde alla distribuzione uniforme di palline bianche e verdi nelle due righe (stato 6) o a situazioni prossime a quella uniforme (stati 5 e 7). La più bassa probabilità termodinamica corrisponde allo stato più ordinato (stato 1 e 11) e a quelli prossimi a tale situazione (2 e 10).

E' evidente che in assenza di cause particolari (nel corso della sua evoluzione) *il tempo che un certo sistema passa in un dato stato è proporzionale alla probabilità termodinamica dello stato stesso*. Ciò chiarisce come mai il processo del mescolamento delle palline sia irreversibile.

Quando si agita il contenitore le palline si dispongono in maniera casuale e, in linea di principio, può comparire una qualsiasi delle combinazioni possibili (cioè, un generico microstato); ma la situazione osservabile (macrostato) che si ottiene più frequentemente sarà quella il cui stato presenta la probabilità più alta. Se agitassimo il contenitore per 24 ore di fila scopriremmo che il sistema passa circa 8 ore nello stato 6, 6 ore negli stati 5 e 7 e solo mezzo secondo negli stati 1 e 11.

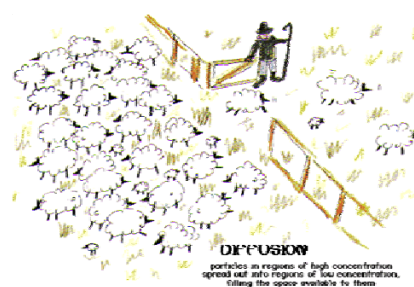
Dunque la *irreversibilità* del processo di scuotimento delle palline è determinata dalla probabilità termodinamica degli stati in cui si può trovare il sistema. Il processo di passaggio da un macrostato a bassa probabilità ad uno ad alta probabilità è spontaneo. Il processo inverso, cioè il passaggio da una situazione più disordinata (e perciò più uniforme) ad una più ordinata, praticamente non accade mai spontaneamente, perché la probabilità di un tale evento è del tutto trascurabile.

Si ottiene un risultato analogo analizzando il comportamento di sistemi qualsiasi, purché composti da un gran numero di componenti tra loro simili, per esempio sistemi composti da un elevato numero di molecole in moto casuale disordinato.

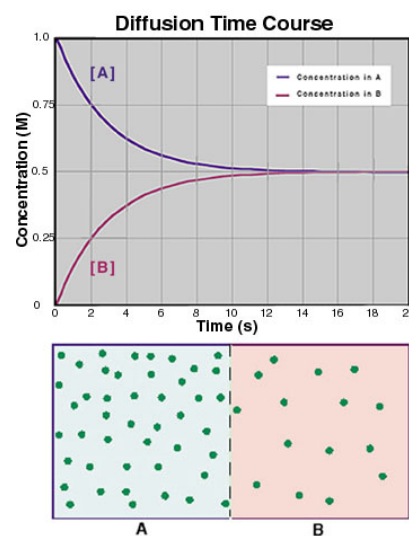
6.1.7 ANALISI DELLA DIFFUSIONE SU SCALA MICROSCOPICA

Il fenomeno della *diffusione* è molto simile alla agitazione di palline discussa nel paragrafo precedente. Possiamo perciò usare lo stesso metodo per spiegare la irreversibilità dei fenomeni di diffusione. Immaginiamo di avere un recipiente diviso a metà da una parete impermeabile e contenente lo stesso numero di molecole di gas diversi nelle due metà (per esempio idrogeno e ossigeno). Se eliminiamo la parete, osserveremo la diffusione dei due gas fino a realizzare una completa uniformità. Tuttavia, anche a costo di attendere per un tempo lunghissimo, non osserveremo mai il processo inverso e cioè la separazione spontanea della miscela nelle sue due componenti.

Proviamo a confrontare la probabilità del *disordine molecolare* corrispondente alla miscela uniforme dei due gas, con la probabilità dell'*ordine mole-*



diffusione = le particelle diffondono spontaneamente da zone ad alta concentrazione verso zone a bassa concentrazione andando a riempire tutto lo spazio disponibile



i processi di diffusione evolvono verso la uniformità come condizione più probabile: nel tempo essi avvengono con legge esponenziale

colare corrispondente alla distribuzione iniziale dei due gas nelle due metà del recipiente.

La distribuzione iniziale può essere realizzata in un solo modo e pertanto la sua probabilità termodinamica è 1. Invece la miscela uniforme può essere ottenuta in molti modi pari al prodotto del numero di combinazioni di N molecole di idrogeno distribuite a metà tra le due parti, con le combinazioni di N molecole di ossigeno distribuite a metà tra le due parti. In base a quanto si è già visto la probabilità termodinamica sarà:

$$W_{\text{uniforme}} = (C_{N,N/2})^2$$

Le relazioni statistiche utilizzate in fisica richiedono di valutare quantità contenenti il fattoriale in contesti in cui n è un numero molto elevato.

In contesti del genere viene utilizzata spesso una formula approssimata dovuta a Stirling (1692–1770), secondo la quale:

$$n! \approx \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

Questa relazione viene spesso utilizzata nella forma equivalente:

$$\ln n! \approx n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n) \quad (\text{III.6.5})$$

Per esempio applicandola al caso della distribuzione uniforme si ha:

$$\begin{aligned} \ln W &= 2 \ln C_{N,N/2} = 2 \ln \frac{N!}{(N/2)! (N/2)!} = 2 [\ln N! - 2 \ln (N/2)!] = \\ &= 2 [N \ln N - N - 2(N/2 \ln(N/2) - N/2)] = 2 [N \ln N - N \ln N/2] = \\ &= 2N \ln 2. \end{aligned}$$

Dunque, scrivendo il risultato attraverso i logaritmi in base 10, più facilmente visualizzabili quando si passa a W , avremo: ⁴

$$\log W = \frac{\ln W}{\ln 10} = \frac{2N \ln 2}{\ln 10} \approx 0.6 N \text{ da cui } W \approx 10^{0.6 N}$$

In condizioni normali c'è un elevatissimo numero di molecole anche in un volume relativamente piccolo. Per esempio, un millimetro cubo ne contiene circa 10^{16} ⁽⁵⁾.

Per $N \approx 10^{16}$ la probabilità dello stato uniforme corrisponde ad un numero incredibilmente elevato $10^{(10^{15})} \div 10^{(10^{16})}$ (si ricordi che $10^{(10^{15})}$ significa 1 seguito da un milione di miliardi di zeri).

La ragione della irreversibilità è tutta qui. La probabilità termodinamica di uno stato caratterizzato da distribuzione uniforme è enormemente più grande di quella dello stato in cui le due componenti sono separate.

Pertanto, per effetto del moto disordinato delle sue molecole, un sistema passa sempre, spontaneamente, allo stato più probabile, cioè a quello ca-

⁴ Per i logaritmi vale la seguente proprietà relativa al cambiamento di base

$$\log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a} \text{ facilmente dimostrabile applicando la definizione di logaritmo secondo cui } a^x = b \Leftrightarrow x = \log_a b$$

⁵ In condizioni standard una mole occupa 22.4 litri e contiene un numero di molecole pari al numero di Avogadro, pertanto, tenendo conto che $1 \text{ litro} = 1 \text{ dm}^3 = 10^6 \text{ mm}^3$, in 1 millimetro cubo di un gas in condizioni standard $N \approx (6.02 \times 10^{23}) / (22.4 \times 10^6) \approx 3 \times 10^{16}$ molecole

ratterizzato da uniformità di distribuzione. Il processo inverso è così improbabile che, praticamente, non accade mai.

6.1.8 APPROFONDIMENTI SULLA FORMULA DI STIRLING

La *formula di Stirling* può essere ottenuta con tecniche dimostrative diverse a seconda del numero di termini a cui si voglia arrestare la approssimazione.

Se ne può dare una giustificazione che utilizza il calcolo integrale nel caso in cui ci si arresti ai primi due termini il che per le applicazioni di meccanica statistica è più che sufficiente.

Se si approssima la funzione $\ln x$ con la successione delle ordinate corrispondenti ai soli numeri naturali si ha la possibilità di identificare $\ln N!$ con l'area sottesa dalla funzione $\ln x$.

Tale identificazione, come si vede dalla figura è soggetta ad un errore che diviene sempre meno rilevante al crescere di N .

$$\ln(N!) = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \int_1^N \ln x \, dx = (x \ln x - x) \Big|_1^N =$$

$$N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$$

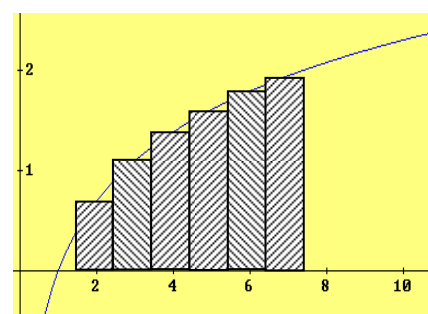
Per rendersi conto della validità della approssimazione può essere utile confrontare i valori di $\ln N!$ per alcuni valori tipici di N con i valori delle corrispondenti approssimazioni arrestate al I, al II e al III termine.

Esprimeremo i valori arrestandoci alla quarta cifra significativa. Il calcolo è stato eseguito con il software di calcolo simbolico *Derive* visto che le comuni calcolatrici scientifiche vanno in errore di *overflow* già con $100!$.

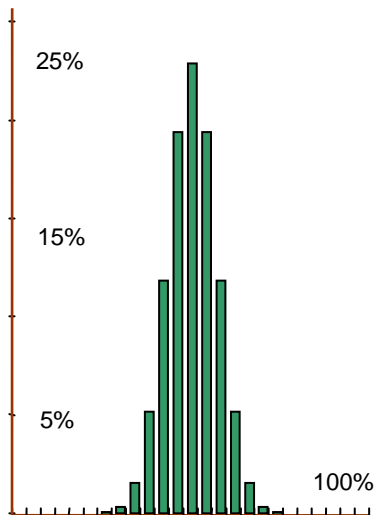
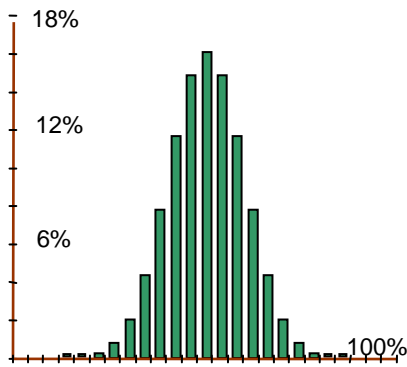
N	$\ln N!$	$N \ln N$	$N \ln N - N$	$N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$
10	15.10	23.02	13.02	15.10
10^2	363.7	460.5	360.5	363.7
10^3	5912	6907	5908	5912
10^6	$1.282 \cdot 10^7$	$1.382 \cdot 10^7$	$1.282 \cdot 10^7$	$1.282 \cdot 10^7$
10^9	$1.972 \cdot 10^{10}$	$2.072 \cdot 10^{10}$	$1.972 \cdot 10^{10}$	$1.972 \cdot 10^{10}$
10^{23}	$5.196 \cdot 10^{24}$	$5.296 \cdot 10^{24}$	$5.196 \cdot 10^{24}$	$5.196 \cdot 10^{24}$

Per il valore tipico dei processi termodinamici e cioè 10^{23} il valore calcolato direttamente e quello determinato con i primi due termini della approssimazione differiscono a partire dalla dodicesima cifra significativa.

Possiamo pertanto in tutta tranquillità utilizzare la approssimazione al primo termine quando siamo interessati ad una valutazione con errori del 2÷3% sugli esponenti ⁽⁶⁾ ed aggiungere il secondo termine ($-N$) quando vogliamo spingere la determinazione a valori praticamente esatti. Il terzo termine non gioca invece alcun ruolo se non per sistemi a basso numero di molecole.



⁶ Si ricordi che i risultati riguardano il logaritmo



al crescere della popolazione la curva di distribuzione si stringe intorno al valore uniforme

Per avere la conversione diretta di energia interna in energia meccanica tutte le molecole che si muovono a caso dovrebbero ordinare spontaneamente il loro moto e ciò è molto improbabile

6.1.9 LA PROBABILITÀ TERMODINAMICA DEL MACROSTATO UNIFORME CRESCE MOLTO RAPIDAMENTE AL CRESCERE DI N

Il caso più semplice di fenomeno statistico elementare è quello del lancio di una moneta per N volte (distribuzione della frequenza di testa o di croce su N lanci) o quello analogo della ripartizione di N sfere identiche nelle due metà di un recipiente.

Indicato con K il numero di sfere che si dispongono a sinistra, il numero di microstati corrispondenti al macrostato “ K sfere su N si dispongono a sinistra” è dato dal numero di combinazioni di N oggetti in classe K . La frequenza relativa è data dal rapporto tra il numero di combinazioni e il numero totale di modi in cui possono disporsi le sferette.

In figura qui a lato sono state rappresentate 2 distribuzioni relative rispettivamente alle combinazioni di 24 e 48 elementi. L'asse delle ascisse è stato suddiviso in entrambi i casi in 24 classi in maniera di rendere comparabili le due figure.

Il massimo della prima figura che presenta un valore intorno al 16% indica che la *distribuzione* con 12 sfere a sinistra e 12 sfere a destra corrisponde al macrostato più probabile (16% dei casi possibili). Il massimo della seconda figura ci dice che la distribuzione con 24 sfere a destra e a sinistra è la più probabile e si verifica nel 23% dei casi.

La curva che ci dà una idea del numero di microstati che corrispondono ai diversi macrostati ha un tipico andamento a campana con il massimo in corrispondenza del macrostato rappresentante la uniformità.

Ma tale curva, pur conservando un andamento a campana, al crescere del numero di elementi costituenti il sistema, si stringe intorno al valore massimo assumendo un andamento sempre più impulsivo ad indicare una sempre più netta prevalenza del macrostato uniforme su tutti gli altri che si discostano anche di poco da esso. Già con 1000 sferette avremmo quasi il 100% per la distribuzione con 500 sferette per parte e valori trascurabili nelle vicinanze.

Il concetto di probabilità termodinamica può essere utilizzato anche per spiegare la irreversibilità del processo di conversione della energia meccanica in energia interna durante gli urti anelastici. Ma, a differenza di quanto avviene per la diffusione, in questo caso è molto difficile calcolare la probabilità, e ci limiteremo pertanto, ad una stima qualitativa del suo valore.

Supponiamo che un corpo con velocità v urti anelasticamente contro una parete. Prima dell'urto, tutte le molecole, sebbene siano partecipi di un moto disordinato di origine termica, viaggiano *nel loro insieme* con la stessa velocità v . Dopo la collisione anelastica il corpo si ferma, ma la sua energia cinetica non sparisce; essa viene spesa nell'incremento della energia interna del corpo e della parete.

L'energia cinetica macroscopica di un corpo è un indicatore di una particolare caratteristica meccanica, cioè del movimento di tutte le molecole, nella stessa direzione con la stessa velocità. Un tale stato si può realizzare in un solo modo e pertanto la sua probabilità termodinamica vale 1.

La conversione di energia cinetica in energia interna corrisponde ad una transizione da moto ordinato a moto disordinato. Questa volta non è agevole calcolare il numero di combinazioni corrispondenti alle diverse velocità termiche delle molecole, differenti in velocità e direzione. Ma,

nonostante ciò, possiamo affermare con una discreta sicurezza, che il numero di queste combinazioni è molto elevato a causa dell'elevato numero di molecole. Conseguentemente, la probabilità termodinamica del secondo stato, è espressa da un numero molto grande.

Il processo di conversione di energia meccanica in energia interna corrisponde ad una transizione da uno stato di bassa probabilità termodinamica ad uno di alta probabilità. Quando il numero di molecole è grande, il processo è spontaneo. Il processo inverso, la conversione di energia interna in energia meccanica, comporterebbe la transizione da uno stato più probabile ad uno meno probabile.

6.2 Entropia e probabilità

6.2.1 LUDWIG BOLTZMANN REINTERPRETA STATISTICAMENTE L'ENTROPIA DI CLAUSIUS

Ludwig Boltzmann (1844-1906) nell'ambito degli studi che portarono al tentativo di ricondurre l'intera termodinamica alla fisica molecolare (meccanica statistica) dimostrò che *l'entropia è proporzionale al logaritmo della probabilità termodinamica* secondo la relazione:



$$S = K \ln W \quad (\text{III.6.6})$$

dove K è una costante universale.



La trattazione dell'entropia alla Boltzmann è più generale di quella alla Clausius perché *si applica ad un generico sistema complesso* e non solo ad un sistema termodinamico.

Fu Max Planck (1858-1947) a dimostrare che K è proprio la costante k_B già introdotta nella fisica molecolare e che abbiamo chiamato *costante di Boltzmann*.

Quando un sistema passa da uno stato (1) ad un altro (2), la sua entropia cambia secondo la relazione:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln W_2 - k_B \ln W_1 = k_B \ln \frac{W_2}{W_1} \quad (\text{III.6.7})$$

La dimostrazione della deducibilità della definizione alla Boltzmann dalla definizione alla Clausius è abbastanza complessa ma è però possibile discuterne almeno la plausibilità.

Tanto per cominciare, *l'entropia di un sistema fisico è completamente determinata dallo stato del sistema* e non dipende dal modo con cui il sistema ha raggiunto quello stato: l'entropia è una *funzione di stato* esattamente come la *probabilità termodinamica*.



Procedendo dal grande al piccolo si passa a sistemi complessi e la ferrea legge dell'entropia alla Clausius si *disgrega* in un concetto probabilistico

Inoltre *l'entropia di un sistema formato da due o più parti è uguale alla somma delle entropie delle parti componenti*. Ora quando si considerano due sistemi di probabilità W_1 e W_2 il numero di microstati corrispondenti al macrostato dato dai due sistemi è pari al prodotto delle due probabilità perché ogni singolo microstato del primo sistema è compatibile con tutti i microstati del secondo. Ne consegue che se l'entropia deve dipendere dalla probabilità termodinamica, per rispettarne la *addittività* tale dipendenza debba essere di tipo logaritmico.

La scelta di inserire il logaritmo nella definizione è dunque legata a due necessità:

- il logaritmo è una funzione crescente: quando si passa da un macrostato a minore probabilità ad uno a maggiore probabilità (trasformazioni irreversibili) l'entropia cresce;
- il logaritmo di un prodotto corrisponde alla somma dei logaritmi e ciò garantisce la addittività della nuova funzione

Per quanto riguarda la identificazione della costante di proporzionalità con la costante di Boltzmann si può sfruttare l'idea che *per determinare una costante basta eseguire il calcolo in un caso particolare*.

Consideriamo un gas perfetto costituito da N molecole e indichiamo con v un volume elementare in cui *astrattamente* potrebbe essere conte-

nuta una o anche tutte le molecole. Il volume υ sarà il nostro ponte tra il mondo macroscopico e quello microscopico.

A prima vista si potrebbe pensare che le argomentazioni successive dipendano dalla scelta di υ ma come vedremo la sua dimensione si semplifica nei calcoli cui siamo interessati.

Il numero \aleph di volumi elementari disponibili nel volume V sarà pari a $\aleph = \frac{V}{\upsilon}$ e pertanto la probabilità termodinamica del macrostato sarà \aleph^N

visto che ogni molecola, nel definire il macrostato, può scegliere tra \aleph configurazioni e le N molecole si comportano in modo indipendente.

Supponiamo ora di eseguire una dilatazione isoterma di un gas perfetto da un volume V_1 a V_2 . La variazione di *entropia alla Boltzmann* risulterà allora indipendente dal particolare volume υ (che si elide nel rapporto) e pari a:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln \frac{W_2}{W_1} = K \ln \left(\frac{V_2/\upsilon}{V_1/\upsilon} \right)^N = N K \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Se ci riferiamo alla definizione di entropia alla Clausius e teniamo presente che nel corso della dilatazione isoterma si ha $Q = \mathcal{L}$ e che \mathcal{L} , area sottesa dal diagramma, risulta pari a: $n R T \ln \frac{V_2}{V_1}$ avremo che:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

dalla eguaglianza delle due modalità di calcolo di variazione della entropia si ottiene pertanto:

$$n R = N K \Leftrightarrow K = \frac{n R}{N} = \frac{R}{\mathcal{N}_A} = k_B$$

e pertanto la costante K è proprio la costante di Boltzmann.

Esercizio: Di quanto cambia l'entropia di un sistema quando la probabilità termodinamica del macrostato raddoppia?

$$\Delta S = k_B \ln \frac{W_2}{W_1} = k_B \ln 2 = 9.56 \cdot 10^{-24} \text{ J/K}$$

6.2.2 IL TEOREMA DI CONSERVAZIONE DELL'ENERGIA NON CI INFORMA SUL VERSO DELLE TRASFORMAZIONI

Il primo principio della termodinamica, non vieta l'esistenza di una trasformazione in cui una certa quantità di calore si trasferisca spontaneamente da un corpo più freddo ad uno più caldo. Esso si limita a richiedere che la quantità di calore ceduta dal primo corpo sia esattamente uguale a quella ricevuta dal secondo. In altre parole l'energia totale di un sistema chiuso e isolato adiabaticamente deve rimanere costante.

Il *verso spontaneo* delle *trasformazioni termiche* non viene previsto dalla I legge. Di esso si occupa il II principio in una delle molteplici formulazioni che abbiamo già visto; per esempio: *non sono possibili trasformazioni il cui unico risultato sia quello di trasferire energia, sotto forma di calore, da un corpo più freddo ad uno più caldo.*

Se questo fosse possibile si passerebbe da una maggiore ad una minore probabilità termodinamica e si avrebbe una corrispondente diminuzione di entropia. Supponiamo che ciò accada e che un gas si separi in due



L'entropia misura il disordine di un sistema



La tomba di Ludwig Boltzmann nel cimitero di Vienna con il busto del grande fisico e filosofo sormontato dalla sua equazione per l'entropia



L'equazione di Boltzmann per l'entropia ricordata tra le 10 equazioni che hanno cambiato il mondo. Il riferimento al motore a scoppio è invece decisamente inappropriato

componenti: a sinistra le molecole veloci e a destra quelle più lente. Questa configurazione è altamente improbabile perché come abbiamo visto i microstati corrispondenti alla uniformità sono molto più numerosi di quelli corrispondenti alla disuniformità.⁷

6.2.3 LE FLUTTUAZIONI STATISTICHE VIOLANO IL SECONDO PRINCIPIO

Le leggi di conservazione hanno un campo di validità illimitato e valgono altrettanto bene per sistemi macroscopici e per sistemi microscopici. *La seconda legge della termodinamica, invece, è applicabile solo a sistemi macroscopici costituiti da un gran numero di molecole.*

l'aumento di entropia di entropia di un sistema isolato ha natura probabilistica e pertanto le violazioni del II principio sono improbabili ma non impossibili

Abbiamo già visto che l'incremento di entropia è dovuto all'incremento nella probabilità termodinamica. Ma *la statistica*, applicata a livello molecolare *non esclude*, in linea di principio, la possibilità che la probabilità termodinamica di un certo sistema diminuisca, sebbene tale trasformazione sia altamente improbabile quando il numero di molecole sia elevato. Di conseguenza, in linea di principio, si potrebbe avere una diminuzione di *entropia*, per quanto sia bassa la probabilità di una sua realizzazione pratica.

Tutto ciò richiede una riformulazione della II legge della termodinamica che tenga conto delle idee della meccanica statistica. La nuova formulazione diventa allora: *in un sistema macroscopico chiuso e isolato adiabaticamente, la trasformazione più probabile è caratterizzata da un aumento di entropia.*

Se si considerano sistemi macroscopici formati da un numero molto elevato di molecole la seconda legge porta a risultati predittivi validi quanto quelli delle leggi di conservazione. Ma, all'interno di microsistemi costituiti da un numero di molecole relativamente basso, sono possibile scostamenti significativi tra i valori veri e i corrispondenti valori medi. Tali scostamenti sono detti *fluttuazioni* e saranno più o meno probabili a seconda della complessità del sistema considerato.

Quando si ragiona su scala cosmologica (grandi spazi e lunghi intervalli di tempo) nulla vieta di *avere pazienza* in attesa di una fluttuazione significativa che si verifichi in una porzione di universo.

Osserviamo per finire che la definizione di entropia alla Boltzmann si rivela più generale di quella alla Clausius per due ordini di ragioni:

- si riferisce ad un campo di indagine più ampio perché è applicabile anche a contesti in cui non abbiano senso le ordinarie nozioni di calore e lavoro (per questa ragione viene ampiamente utilizzata al di fuori della fisica per analizzare la problematica ordine-disordine per sistemi complessi quali quelli che si incontrano nelle scienze economiche e in quelle sociali.
- nell'ambito dei processi termodinamici consente di fare valutazioni anche in presenza dei cosiddetti fenomeni di *non equilibrio*. Tutta la problematica dei processi statici e quasi statici su cui si fondano le

⁷ Nelle nostre considerazioni abbiamo sempre ragionato con una visione ristretta della descrizione dello stato di un sistema. Se esso è composto da N molecole lo stato microscopico sarà descritto da $6N$ variabili (3 posizioni e 3 velocità per ogni molecola).

Dunque con riferimento al calcolo della probabilità termodinamica si dovrà operare in uno spazio astratto a 6 dimensioni nel quale i volumetti saranno degli ipercubi corrispondenti a configurazioni spaziali e cinetiche determinate.

funzioni di stato e la loro misurabilità viene generalizzata a favore di una metodologia (quella della statistica dei microstati) che consente di seguire l'evoluzione del sistema *istante per istante*.

Infatti il concetto di probabilità termodinamica prende in esame il sistema fisico per quello che è e non ha bisogno della successione di stati di equilibrio su cui si fondano le funzioni di stato e le trasformazioni descritte dalle equazioni della termodinamica.

6.2.4 LA PROBABILITÀ DELLE FLUTTUAZIONI – ELEMENTI QUANTITATIVI

In statistica quando si ha a che fare con una variabile casuale la si caratterizza attraverso due *indicatori* principali il *valor medio* e la *varianza*.⁸

Nei calcoli, se si considerano variabili discrete si usano le sommatorie Σ , mentre se si opera con variabili continue si lavora con gli integrali \int che

sono la loro generalizzazione naturale e il cui calcolo andrà esteso all'insieme \mathcal{D} dei valori che può assumere la variabile.

Se di una variabile casuale continua x è nota la funzione di distribuzione $f(x)$ allora il *valor medio* $\mu(x)$ è definito come:

$$\mu(x) = \int_{\mathcal{D}} x dp = \int_{\mathcal{D}} x f(x) dx \quad (III.6.8)$$

L'altro indicatore utilizzato è la *varianza* (media degli scarti quadratici) che viene utilizzata per sapere di quanto la variabile si distacca dal suo valor medio: la variabile è tanto più sparpagliata quanto più grande è la varianza.

$$\sigma^2(x) = \int_{\mathcal{D}} (x - \mu)^2 dp = \int_{\mathcal{D}} (x - \mu)^2 f(x) dx \quad (III.6.9)$$

Per la *varianza* vale una proprietà molto utilizzata e facilmente dimostrabile, applicando la definizione, che consente di calcolarla senza dover calcolare preventivamente gli scarti; si ha in proposito:

$$\sigma^2(x) = \mu(x^2) - (\mu(x))^2 \quad (III.6.10)$$

Consideriamo ora una variabile microscopica, per esempio l'energia molecolare, e una variabile macroscopica per esempio l'energia interna di N molecole di un gas monoatomico e chiediamoci cosa accada ai rispettivi valori medi e quanto valgano le fluttuazioni (indicate statisticamente da σ) intorno al valor medio.

Indichiamo con ε le energie cinetiche microscopiche; il loro *valor medio* (tenuto conto delle ipotesi alla base della deduzione maxwelliana) può essere determinato indifferentemente o seguendo l'andamento nel tempo dell'energia di una singola molecola, oppure calcolando la media delle

⁸ Per chi si voglia documentare sulle variabili casuali sia discrete sia continue e sui diversi indicatori che le caratterizzano sono disponibili due articoli nella sezione didattica del sito all'indirizzo: http://www.ceredaaudio.it/wp/?page_id=2092

⁹ Si ricordi che il prodotto della distribuzione di probabilità per l'intervallo elementare (area elementare) fornisce la probabilità elementare che la variabile prenda valori compresi tra x e $x + \delta x$. Si tratta della generalizzazione del valor medio come media aritmetica dei valori assunti dalla variabile pesati con le rispettive frequenze relative.

energie dell'insieme di tutte le molecole ad un dato istante attraverso la distribuzione delle velocità e lo stesso accadrà per la media dei quadrati necessaria al calcolo della varianza.

L'energia microscopica media la abbiamo già determinata quando abbiamo discusso il modello cinetico e risultò pari $3/2 k_B T$.

Il secondo valore richiede qualche calcolo (con uso degli integrali) e si trova che:

$$\mu(\epsilon^2) = 15/4 (k_B T)^2$$

In conclusione (usando la III.6.10) si trova che la *varianza delle energie microscopiche*:

$$\sigma^2(\epsilon) = (15/4 - 9/4) (k_B T)^2 = 3/2 (k_B T)^2$$

Il valore relativo di σ rapportato al valor medio della energia ci dà una indicazione di quanto sia lo scarto su scala microscopica

$$\xi = \frac{\sigma(\epsilon)}{\mu(\epsilon)} = \frac{\sqrt{3/2}}{3/2} = \sqrt{\frac{2}{3}} = 0.82 \quad (\text{III.6.12})$$

cioè le *oscillazioni della energia* su scala microscopica sono dello stesso ordine di grandezza della energia stessa.

Occupiamoci ora delle fluttuazioni della energia su scala macroscopica. Tale fluttuazioni sono dovuti alla interazione delle molecole con le pareti del recipiente. Come vedremo, per le grandezze macroscopiche, si tratta di variazioni assolutamente trascurabili.

Anche se si tratta di un risultato generale del calcolo delle probabilità, ci apprestiamo a dimostrare direttamente che:

$$\sigma^2(U) = N \sigma^2(\epsilon) \quad (\text{III.6.13})$$

In effetti $U(t) = \sum_1^N \epsilon_i(t)$ mentre:

$$\mu(U) = \sum_1^N \mu[\epsilon_i(t)] = N \mu(\epsilon) \text{ visto che le molecole hanno tutte la stessa energia media}$$

$$\sigma^2(U) =_{\text{def}} \mu[(U - \mu(U))^2] = \mu[(\delta U)^2] \text{ con}$$

$$\delta U = \sum_1^N \epsilon_i(t) - N\mu(\epsilon) = \sum_1^N [\epsilon_i(t) - \mu(\epsilon)] = \sum_1^N \delta \epsilon_i(t)$$

Possiamo finalmente calcolare $\sigma^2(U)$

$$\sigma^2(U) = \mu[(\delta U)^2] = \mu \left[\left(\sum_1^N \delta \epsilon_i(t) \right)^2 \right] = \mu \left[\sum_1^N \delta \epsilon_i^2 + 2 \sum_{i,j=1}^N \delta \epsilon_i \delta \epsilon_j \right] =$$

$$= N\mu[\delta(\epsilon_i^2)] + 2 \sum_1^N \delta \epsilon_i \sum_1^N \delta \epsilon_j = N \sigma^2(\epsilon) \text{ perché la media degli scarti è sempre 0.}$$

Ricordando ora che $\sigma^2(\epsilon) = 3/2 (k_B T)^2$ avremo che

$$\sigma^2(U) = N 3/2 (k_B T)^2 \text{ e infine:}$$

$$\xi = \frac{\sigma(U)}{\mu(U)} = \sqrt{\frac{2}{3}} \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (\text{III.6.14})$$

Le *oscillazioni dell'energia su scala macroscopica*, dovute alle interazioni con le pareti, decrescono come $\frac{1}{\sqrt{N}}$ al crescere del numero di molecole.

Se teniamo presente che in un cm^3 ci sono circa 10^{19} molecole (numero di Loschmidt) la fluttuazione relativa sulla grandezza microscopica risulta dell'ordine di 10^{-10} ed è pertanto del tutto trascurabile.

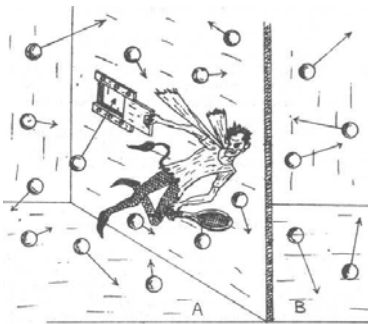
Tutte le variabili macroscopiche, oltre all'energia, la temperatura, la pressione e l'entropia fluttuano debolmente intorno al loro valor medio.

Il moto browniano è dovuto alle fluttuazioni statistiche

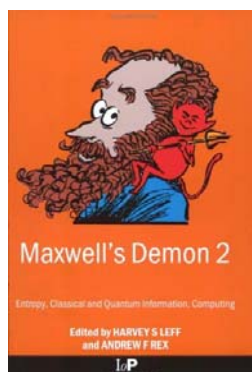
6.2.5 IL MOTO BROWNIANO: LE PREMESSE



il microscopio utilizzato da Robert Brown



il diavoletto di Maxwell seleziona le velocità molecolari manovrando lo sportello selettore (illustrazione famosa di G. Gamow)



Nel 1827 Robert Brown (1773-1858) riuscì ad osservare attraverso un microscopio molto potente lo strano comportamento di alcuni pollini delle dimensioni di circa un micron sospesi in acqua. Egli osservò che tali particelle erano sottoposte ad un movimento molto caotico da ricordare quello di una danza fantastica. Successivamente si scoprì che, tutte le particelle microscopiche, immerse in un liquido o in un gas si muovono di moto browniano.

Per la interpretazione delle possibili cause del fenomeno si presero in esame diverse possibilità: movimenti di origine biologica, gradienti di temperatura all'interno del liquido, movimenti del liquido connessi all'irraggiamento termico e, solo nella seconda metà dell'ottocento, si cominciò ad avanzare l'ipotesi che dietro il movimento delle particelle ci fossero movimenti dei costituenti elementari del fluido.

Questa ipotesi, non ulteriormente indagata, risultava suggestiva ed inquietante. Già Maxwell aveva avanzato l'ipotesi che un *diavoletto* delle dimensioni delle molecole (in grado di distinguere quelle lente da quelle veloci) sarebbe stato in grado di selezionarle aprendo e chiudendo uno sportellino; il diavoletto sarebbe così riuscito a violare il secondo principio della termodinamica attraverso la separazione del calore indistinto in una componente fredda ed una calda.

Vediamo come lo stesso *Maxwell* si esprime in proposito:

Uno dei fatti meglio stabiliti della termodinamica è l'impossibilità di produrre senza compiere lavoro una differenza di temperatura o di pressione in un sistema racchiuso in un contenitore che non permette cambiamenti di volume né passaggi di calore, e nel quale, sia la temperatura sia la pressione, siano ovunque le stesse. Questa è la seconda legge della termodinamica, ed è senza dubbio vera finché si possano trattare i corpi solo nel loro insieme, senza aver modo di percepire e maneggiare le singole molecole di cui essi sono composti. Ma se noi concepiamo un essere le cui facoltà siano così acute da permettergli di seguire ogni molecola nel suo cammino, un tale, essere, i cui attributi sono tuttavia essenzialmente finiti come i nostri, sarebbe capace di fare ciò che per noi è attualmente impossibile. Infatti abbiamo visto che le molecole in un recipiente pieno d'aria a temperatura uniforme si muovono con velocità nient'affatto uniformi, anche se la velocità media di un qualunque insieme sufficientemente numeroso di esse, arbitrariamente scelto, è quasi esattamente uniforme. Supponiamo adesso che tale recipiente sia diviso in due parti, A e B, da un setto in cui vi sia un piccolo foro, e che un essere, che può vedere le singole molecole, apra e chiuda questo foro in modo da permettere solo alle molecole più veloci di passare da A a B, e solo a quelle più lente di passare da B ad A. In questo modo, senza compiere lavoro, egli innalzerà la temperatura di B e abbasserà quella di A, in contraddizione con la seconda legge della termodinamica.

Questo è solo uno degli esempi in cui le conclusioni da noi tratte dalla nostra esperienza concernente i corpi composti da un immenso numero di molecole possono risultare non applicabili a osservazioni e ad esperimenti più raffinati, che possiamo supporre effettuati da qualcuno capace di percepire e maneggiare le singole molecole che noi invece trattiamo soltanto per grandi insiemi.

'Dovendo trattare di corpi materiali nel loro insieme, senza percepire le singole molecole, siamo costretti ad adottare quello che ho descritto come il metodo statistico di calcolo, e ad abbandonare il metodo strettamente dinamico, nel quale seguiamo con il calcolo ogni movimento.

Sarebbe interessante chiedersi fino a che punto quelle idee concernenti la natura e i metodi della scienza che sono state derivate dagli esempi di indagine scientifica in cui si segue il

metodo dinamico siano applicabili alla nostra reale conoscenza delle cose concrete, che, come abbiamo visto, è di natura essenzialmente statistica, poiché nessuno ha ancora scoperto un qualche metodo pratico per tracciare il cammino di una molecola, o per identificare la singola molecola ad istanti successivi.¹⁰

Anche *Richard Feynman* nelle sue straordinarie lezioni di fisica ci presenta un suo modello di diavoleto basato sul meccanismo di carica degli orologi che come è noto scorrono da una sola parte: una ventola microscopica in grado di risentire delle fluttuazioni di pressione dovute alle molecole più veloci potrebbe ruotare in un solo verso se venisse collegata ad un meccanismo di carica degli orologi e così si potrebbe costruire una macchina in grado di violare il II principio della termodinamica.¹¹

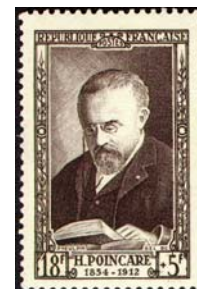
E' lo stesso Feynman a fornirci la soluzione dell'apparente paradosso. Anche la molla e il cricchetto sono fatti di molecole e se sono in grado di comandare un meccanismo sensibile alle fluttuazioni anche essi fluttueranno. Ciò significa che il cricchetto rimbalza sulla ruota dentata e *non riesce più a fare il suo mestiere*. La ruota si mette a ruotare in maniera casuale in entrambi i sensi. In altre parole, complessivamente non ruota.

Henry Poincaré (1854-1912) uno dei grandi padri della fisica matematica della seconda metà dell'800 si esprime così, a proposito del moto browniano, in una conferenza dal titolo *La crisi della fisica matematica*:

"Allora, se questi movimenti non cessano, o piuttosto rinascono incessantemente, senza prendere in prestito nulla da una sorgente esterna di energia, cosa dobbiamo pensare? Non dobbiamo senza dubbio rinunciare per questo alla conservazione dell'energia, ma vediamo sotto i nostri occhi ora il movimento trasformarsi in calore per attrito, ora, inversamente, il calore trasformarsi in moto, e questo senza che nulla si perda, poiché il movimento dura per sempre.

È il contrario del principio di Carnot. Se è così, per vedere il mondo tornare indietro, non abbiamo più bisogno dell'occhio infinitamente sottile del demone di Maxwell, già il nostro microscopio è sufficiente. I corpi troppo grossi, quelli che hanno, per esempio, un decimo di millimetro, sono urtati da tutti i lati dagli atomi in movimento; ma essi non si muovono perché questi ultimi sono molto numerosi e la legge del caso vuole che essi si compensino; ma le particelle più piccole ricevono troppo pochi urti perché questa compensazione avvenga a colpo sicuro e sono mosse incessantemente. Ed ecco quindi uno dei nostri principi in pericolo."¹²

Nel 1905 *Albert Einstein* e *Marian Smoluchowski* (1872-1917) mostrarono in maniera indipendente l'uno dall'altro che le particelle browniane si comportano come gigantesche molecole dotate di energia cinetica pari a quella delle molecole del liquido o del gas che le circonda. Dunque il moto delle particelle browniane è identico a quello delle molecole, ma con una differenza essenziale: la loro velocità è molto inferiore a quella delle molecole a causa della grande differenza di massa.



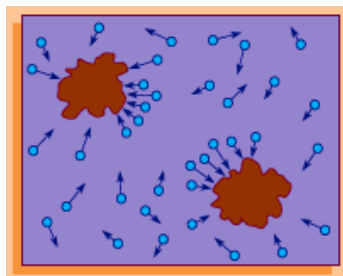
¹⁰ J.C. Maxwell, *Teoria del calore*, 1871

¹¹ La discussione dell'esperimento mentale si trova anche in R. Feynman, *La legge Fisica*, ed. Boringhieri; una serie di lezioni tenute da Feynman a studenti di filosofia per illustrare loro le caratteristiche fondamentali della fisica dalla gravitazione, ai principi di conservazione, alle simmetrie. *Da leggere*.

¹² H. Poincaré, *Il valore della scienza*, cap. IX, in *Opere epistemologiche*, vol. 1, Piovani Editore

6.2.6 IL MOTO BROWNIANO SI SPIEGA ATTRAVERSO LE FLUTTUAZIONI STATISTICHE NELLA PRESSIONE

Nelle prossime righe cercheremo di mostrare come delle semplici fluttuazioni statistiche nella distribuzione di un insieme di particelle possano, in determinate circostanze, dar luogo a fenomeni macroscopici osservabili. Come vedremo la dimensione della particella browniana gioca un ruolo centrale nel determinare la probabilità di determinare una fluttuazione osservabile.

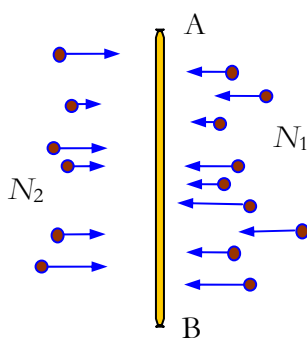


Il *moto browniano* è il risultato di fluttuazioni nei valori di pressione. In base alle sole leggi della meccanica è impossibile spiegare perché il moto browniano possa essere osservato facilmente con particelle di dimensione tra 0.5 e 1 μm , meno facilmente con particelle un po' più grandi, e per niente con particelle di dimensioni oltre i 5 μm .

Questa stranezza di risultato si spiega ricordando quanto si è osservato circa la distribuzione della probabilità termodinamica al variare del numero di particelle.

Come si ricorderà man mano che cresce il numero di particelle la curva si stringe in maniera sempre più netta intorno alla distribuzione uniforme. Quando la particella browniana aumenta le sue dimensioni, cresce il numero delle molecole di gas che la circondano e pertanto diminuisce la probabilità di ottenere uno squilibrio significativo tra le molecole su un lato e quelle sull'altro lato della particella browniana.

Nel paragrafo precedente abbiamo anche stabilito un risultato quantitativo a proposito della probabilità che si abbiano delle fluttuazioni osservabili, abbiamo visto che il parametro decisivo è $\frac{1}{\sqrt{N}}$.



analisi della **probabilità di avere fluttuazioni**: il fenomeno dipende in maniera essenziale dal **rapporto tra le dimensioni del corpo bersaglio e quelle delle molecole** che lo bombardano da ogni lato

Per semplificare i conti supponiamo che le nostre *macroparticelle browniane* abbiano la forma di un segmento e calcoliamo la probabilità di fluttuazioni nella pressione al variare delle dimensioni della particella.

Assumeremo che il segmento AB sia lungo 0.5 $\mu\text{m} = 5 \times 10^{-7} \text{ m}$ e che la distanza media tra le molecole del gas sia di circa 10 $\text{\AA} = 10^{-9} \text{ m}$, allora ci saranno circa 500 molecole su ciascuno dei due lati della particella. ⁽¹³⁾

La particella sarà in equilibrio quando dalle due parti c'è lo stesso numero di molecole $N_1 = N_2 = 500$. Se invece a sinistra ci sono 470 molecole e a destra ce ne sono 530, la pressione sulla destra sarà più grande di $530/470 = 1.13$ volte.

In questo caso l'indicatore di fluttuazione ha come ordine di grandezza:

$$\frac{1}{\sqrt{N}} \approx 4.5\%$$

La probabilità termodinamica della condizione di equilibrio si trova calcolando le combinazioni di 1000 molecole in classe 500:

$$W_{\text{eq}} = C_{1000,500} = \frac{1000 \times 999 \times 998 \times \dots \times 503 \times 502 \times 501}{1 \times 2 \times 3 \times \dots \times 498 \times 499 \times 500}$$

¹³ Se in 22.4 litri ci sono $6.02 \cdot 10^{23}$ molecole allora una molecola ha a disposizione un volume di $(22.4 \cdot 10^{-3}) / (6.02 \cdot 10^{23}) \approx 4 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$ e pertanto lo spazio intermolecolare è pari alla radice cubica $\sqrt[3]{40 \cdot 10^{-27}} \approx 3 \times 10^{-9} \text{ m}$

La probabilità termodinamica della fluttuazione è invece:

$$W_{fl} = C_{1000,470} = \frac{1000 \times 999 \times 998 \times \dots \times 533 \times 532 \times 531}{1 \times 2 \times 3 \times \dots \times 468 \times 469 \times 470}$$

Il rapporto di queste due grandezze vale:

$$\begin{aligned} w &= \frac{W_{fl}}{W_{eq}} = \frac{C_{1000,470}}{C_{1000,500}} = \\ &= \frac{(1000 \times 999 \times 998 \times \dots \times 533 \times 532 \times 531)(1 \times 2 \times 3 \times \dots \times 498 \times 499 \times 500)}{(1 \times 2 \times 3 \times \dots \times 468 \times 469 \times 470)(1000 \times 999 \times 998 \times \dots \times 503 \times 502 \times 501)} \end{aligned}$$

e cancellando i fattori comuni si ottiene:

$$w = \frac{471 \times 472 \times 473 \times \dots \times 498 \times 499 \times 500}{501 \times 502 \times 503 \times \dots \times 528 \times 529 \times 530}$$

Si potrebbe calcolare il valore di w direttamente con una macchina calcolatrice, ma possiamo calcolarne l'intervallo di variabilità con un metodo semplice ed elegante.

L'espressione trovata è costituita da un prodotto di 30 fattori di valore via via crescente dal minimo $471/501 \approx 0.9401$ al massimo $500/530 \approx 0.9477$. Pertanto si ha che $0.9401^{30} < w < 0.9477^{30}$ da cui $0.157 < w < 0.174$. Se avessimo eseguito il calcolo direttamente avremmo trovato $w \approx 0.171 = 17\%$

Questo risultato è molto significativo, per una particella browniana di circa 0.5 micron la probabilità che si verifichi una fluttuazione di pressione del 13% è del 17% (rispetto alla condizione di equilibrio).

Di conseguenza, se questa particella è viene osservata per 1 ora, sarà soggetta per circa 10 minuti a sbalzi di pressione che la mettono in movimento. Ipotizzando che un salto duri circa un secondo la particella farà 600 salti all'ora. Si lascia allo studente il compito di verificare che, se la particella ha una dimensione doppia, essa farà solo 100 salti all'ora.

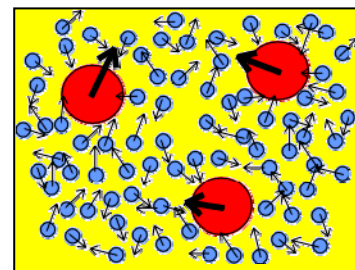
Per ottenere un salto simile nel caso di una particella di 5 micron circondata, nelle stesse condizioni, da 10'000 molecole, sarebbe necessario avere 4700 molecole a sinistra e 5300 molecole a destra. La fluttuazione di pressione sarebbe ancora del 13% ma, questa volta, la probabilità relativa sarebbe:

$$w = \frac{W_{fl}}{W_{eq}} = \frac{C_{10000,4700}}{C_{10000,5000}} \approx 2.2 \cdot 10^{-8}$$

Dunque, la probabilità che una particella 10 volte più grande subisca una fluttuazione, è pressoché nulla. Per osservare anche un singolo salto della durata di un secondo, sarebbe necessario osservare il sistema per $1/(2.2 \times 10^{-8}) \approx 4.5 \times 10^7$ s o anche, poiché in un anno ci sono all'incirca 3.16×10^7 s, l'evento accadrà una volta ogni sei mesi.

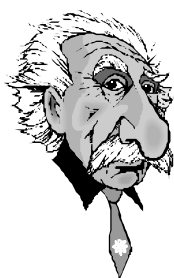
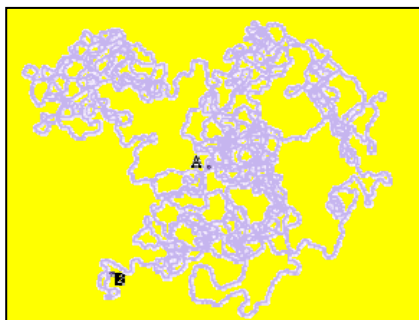
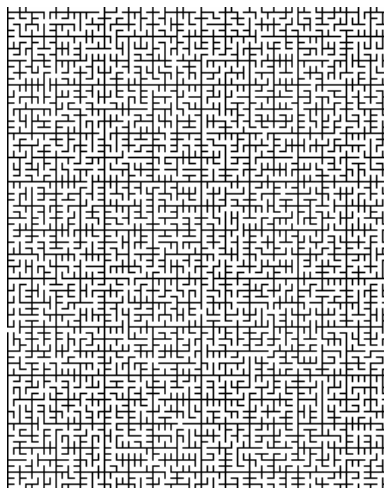
È fuori di dubbio che si possa affermare la *non evidenza sperimentale* del moto browniano per particelle di queste dimensioni o di dimensioni ancora superiori.

la probabilità di avere fluttuazioni osservabili dipende in maniera critica dalle dimensioni della particella browniana; la dimensione ottimale è dell'ordine del μm



6.3 Moto browniano e misura del numero di Avogadro

6.3.1 DAL MOTO BROWNIANO LA CONFERMA QUANTITATIVA DELL'ATOMISMO



le traiettorie delle particelle browniane sono dei frattali e non consentono una misura diretta della velocità media

Lo studio del *moto browniano* è stato storicamente importante nel divenire della fisica perché attraverso studi su di esso è stato possibile misurare il numero di Avogadro e la costante di Boltzmann che ad essa è strettamente correlata attraverso la costante dei gas perfetti.

I primi anni del 900 sono stati decisivi per la esecuzione di *esperimenti cruciali* che hanno segnato una elevata corroborazione delle teorie atomistiche e molecolari e la sconfitta delle teorie antiatomistiche influenzate dalla teoria della conoscenza di Mach in base alle quali gli atomi erano al più delle *utili finzioni*. Tali esperimenti riguardano la misura del numero di Avogadro e la determinazione della carica dell'elettrone.

Fu proprio dopo la effettuazione di tali esperimenti che *Wilhelm Ostwald*, il padre di una teoria scientifica oggi ormai dimenticata, l'*energetica*, ammise la sconfitta del programma antiatomistico. Lo stesso Ostwald nel 1908, riferendosi agli esperimenti sul moto browniano dichiarerà che essi “*autorizzano anche lo scienziato più cauto a parlare di prova sperimentale della costituzione atomistica della materia*”⁽¹⁴⁾

A prima vista si potrebbe pensare che il valore di k_B (da cui si risale immediatamente al numero di Avogadro) si possa ricavare applicando la relazione tra energia cinetica e temperatura alle *particelle browniane* che si trovano in *equilibrio energetico* con le molecole del liquido in cui sono immerse. Basterebbe infatti misurare la velocità media delle particelle browniane e dalla conoscenza della loro massa giungere al valore di k_B :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (\text{III.6.15})$$

Le cose non vanno in questo modo perché ci si rende ben presto conto di una stranezza nella misura di $\langle v^2 \rangle$: la misura diretta di tale valore porta, infatti, a risultati molto diversi quando si cambia la distanza tra i punti utilizzati per la misura di velocità della particella browniana.

Questo fatto è dovuto alla estrema irregolarità della traiettoria della particella stessa che, per quanto venga *ingrandita otticamente*, risulta sempre formata da una successione di movimenti irregolari a scatto in tutte le direzioni. Così se si effettua una misura sperimentale di velocità media delle particelle browniane si trova un valore inferiore di diversi ordini di grandezza rispetto a quelli reali che oggi possiamo calcolare attraverso la costante di Boltzmann.

Einstein, nel 1907, dopo aver avanzato la *teoria sul moto browniano* nel 1905, ha anche dato una ragione di questo fatto dimostrando che la velocità istantanea delle particelle browniane cambia in valore e direzione entro intervalli di 10^{-7} s e pertanto la quantità $\langle v^2 \rangle$ non è mai determinabile attraverso misurazioni dirette di laboratorio.

Le traiettorie delle *particelle browniane* costituiscono un esempio di *oggetto frattale* (dal latino *fractus* = interrotto, irregolare) cioè di struttura irregola-

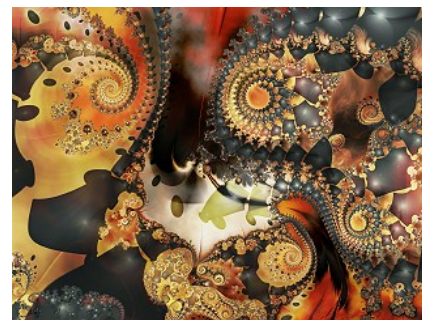
¹⁴ Citate in A. Pais, *Sottile è il signore*, Bollati Boringhieri

re complessa che si autoriproduce quando la si esamina su piccola scala.

(15)

J. Perrin nel suo *Atomi*, più volte citato, irride alla tendenza che si ha spesso in fisica a prendere per buoni gli strumenti o i concetti della matematica, come se fossero certamente idonei a descrivere la realtà e fa proprio l'esempio della tendenza ad operare con gli infinitesimi come se la materia avesse natura continua. Cosa succede al concetto di densità quando si scende su scala atomica? Cosa succede al concetto di traiettoria quando si osserva il moto di una particella browniana?

Rimarremo ancora nell'ambito della realtà sperimentale se, mettendoci al microscopio, osserviamo il moto browniano che agita una particella in sospensione in un fluido. Per fissare una tangente in un punto di una sua traiettoria, dovremmo essere capaci di trovare un limite, almeno approssimativo per la direzione della retta che congiunge le posizioni della particella in due istanti successivi molto ravvicinati. Ora, fin quando è possibile compiere l'esperimento, tale direzione varia follemente man mano che diminuisce l'intervallo di tempo tra i due istanti. Ciò che viene suggerito da questo studio ad un osservatore privo di preconcetti è dunque nuovamente la funzione senza derivate, non certo la curva dotata di tangente". (16)



6.3.2 LA TEORIA DI EINSTEIN PER AGGIRARE L'OSTACOLO DELLA FRATTALITÀ

La teoria del moto browniano venne avanzata in maniera indipendente da Einstein nel 1905 e dal fisico polacco Marian Smoluchowski (1872-1917) nel 1906. In questa teoria invece di lavorare con la velocità istantanea della particella browniana si lavora con lo spostamento della particella misurato tra due istanti qualsiasi.

La trattazione di *Einstein*, come dice il titolo dell'articolo, riguarda il *moto delle particelle in sospensione nei fluidi in quiete, come previsto dalla teoria cinetica molecolare del calore*. Nel 1905 egli ignora i dibattiti sul moto browniano dei quali verrà informato dopo la pubblicazione dell'articolo. Gli è chiaro invece che il risultato trovato potrebbe avere ripercussioni sperimentali importanti in relazione alla misura di deduzione di \mathcal{N} .

Il suo articolo si chiude con questo epitaffio: "È sperabile che qualche ricercatore, riesca, tra non molto, a risolvere il problema qui suggerito, che è così importante in relazione alla teoria del calore".

Siamo nel maggio 1905 e quello fornito è il terzo suggerimento nel giro di 2 mesi circa possibili modi alternativi di misurare il numero di Avogadro (e prima c'era stata la teoria quantistica dell'effetto fotoelettrico). Ma la testa di Einstein è già altrove; sta lavorando sulla teoria della relatività ristretta.

Cerchiamo di valutare lo spostamento di una particella browniana durante un intervallo temporale Δt nettamente maggiore del tempo τ impiegato da una molecola a percorrere un libero cammino medio e che chiameremo *tempo libero medio*.

Il tempo di osservazione Δt sarà composto da un numero N di intervalli di durata $\Delta t = \Delta t / N$ e ciascuno di essi (corrispondente ad uno scatto



¹⁵ Per chi voglia saperne di più, vedere il testo del padre della matematica frattale: Benoit Mandelbrot, *gli oggetti frattali*, ed. Einaudi.

¹⁶ J. Perrin, *gli atomi*, prefazione del 1912, Editori Riuniti

della particella browniana) sarà comunque molto maggiore del tempo libero medio.

Durante un intervallo Δt la particella compie uno spostamento l che chiameremo *passo* (o scatto) della particella. Durante questo cammino una particella è soggetta ad un immenso numero di urti con le molecole ($\Delta t/\tau \approx 10^{11}$). Ciò significa che ogni *passo* di una particella browniana è assolutamente indipendente dal passo precedente e che gli angoli tra i diversi *passi* cambiano in maniera del tutto casuale.

Detto diversamente, non siamo in grado di prevedere dove sarà la particella browniana in un generico istante; il moto di una particella browniana è assolutamente caotico.

Poiché lo scatto è egualmente probabile in tutte le direzioni sembra che la particella *oscilli* nelle vicinanze del punto di partenza. Se si ha pazienza si osserva però che non è così. Per esempio, una goccia di inchiostro, seppur lentamente, diffonde nell'acqua.

Le particelle del pigmento costituente l'inchiostro sono particelle browniane e ciò significa che, dopo un certo tempo, esse si allontanano gradualmente dalla posizione iniziale. La distanza media che una particella browniana percorre a partire dalla posizione iniziale in un intervallo di tempo molto maggiore del tempo libero medio delle molecole è detto *spostamento quadratico medio*.

La *teoria di Einstein* prevede che, per tempi di osservazione sufficientemente lunghi, lo spostamento quadratico medio di una particella di raggio r immersa in un fluido di viscosità η sia legata all'intervallo di osservazione Δt dalla relazione:

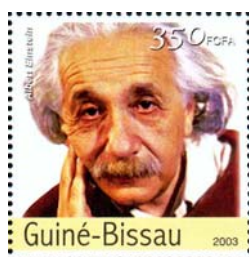
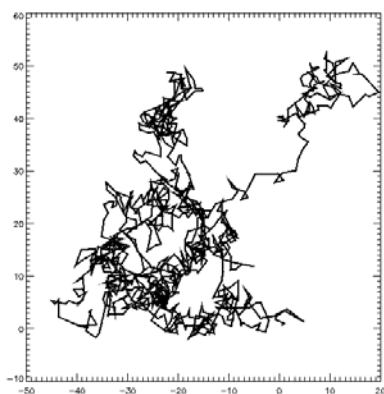
$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{R T}{8 \pi \mathcal{N} \eta r} \Delta t \quad (\text{III.6.16})^{17}$$

La teoria, di cui daremo nel seguito una giustificazione semplificata e da considerare alla stregua di un esercizio, prevede i seguenti elementi, tutti passibili di corroborazione sperimentale:

- la proporzionalità tra $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ e Δt : ovvero, nel tempo e in media, le particelle browniane si allontanano dalla posizione iniziale in maniera proporzionale alla radice del tempo di osservazione
- la proporzionalità inversa tra $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ e r : ovvero il fenomeno è tanto più rilevante quanto più la particella browniana è piccola
- la indipendenza dal materiale costituente la sferetta e dalla sua massa, a parità di dimensione: le fluttuazioni sono legate esclusivamente alla dimensione
- la influenza del fluido tramite proporzionalità inversa con la viscosità: la particella browniana è frenata nel suo movimento dall'attrito interno del fluido

Una volta che se ne sia ammessa la validità la teoria consente infine la determinazione del numero di Avogadro facendo variare il contesto sperimentale e tale determinazione risulta corroborata dall'accordo con altre effettuate in settori della fisica completamente diversi.

¹⁷ Lo spostamento quadratico medio è la radice quadrata della media degli spostamenti quadratici



6.3.3 PERRIN: MISURA DI \mathcal{N} TRAMITE LA DISTRIBUZIONE BAROMETRICA

Gli esperimenti per la verifica di validità della relazione di Einstein furono condotti negli anni dal 1908 al 1913 da Jean Baptiste Perrin (1870-1942) e per i risultati ottenuti Perrin ottenne nel 1926 il premio Nobel per la fisica.

Perrin partì dalla seguente analogia: visto che i miscugli e le soluzioni obbediscono alle leggi sulla pressione osmotica (legge di Van't Hoff) in modo indipendente dalla dimensione delle molecole perché non supporre che le leggi dei gas si possano estendere al punto da renderle valide per le emulsioni fatte di granelli visibili?

Ne seguì la progettazione ed esecuzione di un gran numero di esperimenti i cui risultati sono condensati nella tabella (III.6.3).

Il primo esperimento si basava sulla generalizzazione della relazione sulla distribuzione barometrica dei gas secondo cui la concentrazione cambia con la quota secondo una relazione esponenziale contenente indirettamente il numero di Avogadro (tramite la costante di Boltzmann)

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g h}{kT}\right)$$

Come in tutte le relazioni esponenziali il fenomeno decresce ad un ritmo costante: in questo caso esiste una altezza passata la quale la concentrazione si dimezza (la chiameremo *strato emivalente* e lo indicheremo con $h_{1/2}$). Lo strato emivalente, a parità di temperatura, dipende esclusivamente dalla massa della particella e, nel caso dell'aria atmosferica, vale circa 6 km.

Quando $\frac{n}{n_0} = \frac{1}{2}$ si ha:

$$\exp\left(-\frac{m_0 g h_{1/2}}{kT}\right) = \frac{1}{2} \text{ e dunque}$$

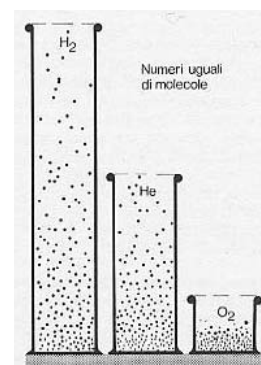
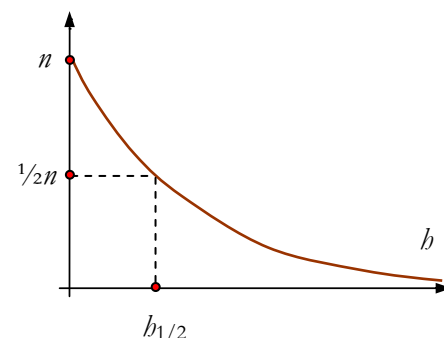
$$k = \frac{m_0 g h_{1/2}}{\ln 2 T} \quad (\text{III.6.17})$$

dalla misura dello strato emivalente si può determinare la costante di Boltzmann.

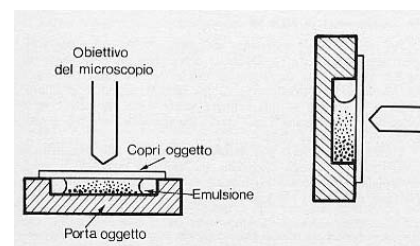
Perrin utilizza il lattice di gomma per produrre le sue particelle browniane inventando una serie di metodiche per fabbricare sferule tutte della stessa massa e delle dimensioni volute. Se consideriamo un miscuglio di particelle browniane immerse in acqua succederà qualcosa di analogo a quanto accade per la pressione atmosferica salvo che lo strato emivalente risulterà molto più piccolo.

Ma la massa delle sferule di gomma è molto maggiore della massa di una molecola di gas e dunque ci si deve aspettare una distribuzione barometrica di tipo microscopico quando il portaoggetti viene disposto verticalmente.

Perrin cambia dimensione e materiale delle sue particelle, usa la glicerina al posto dell'acqua, il che fa invertire il verso della distribuzione a causa della forza di Archimede, fa variare la temperatura e:¹⁸

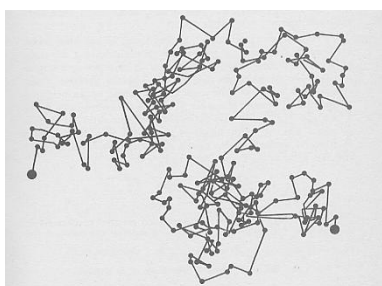


in un gas lo stato emivalente per la concentrazione molecolare è influenzata dal campo gravitazionale, dalla massa molecolare e dalla temperatura



Perrin risale alla costante di Boltzmann dalla misura dello strato emivalente di particelle browniane in un liquido

¹⁸ J. Perrin, *Gli atomi*, Editori Riuniti



osservazione del movimento delle particelle browniane; ogni punto corrisponde alle diverse posizioni a intervalli di 30 s. Lo spostamento rappresentato è dell'ordine di $100\ \mu\text{m}$ e il diametro delle particelle è di $0.5\ \mu\text{m}$. Nella tabella 35.2 sono riportati alcuni dei valori misurati nei diversi contesti

100 z	Natura dell'emulsione	Raggi dei granelli	Massa $m \cdot 10^5$	Spettrometri usati	$\frac{N}{10^{22}}$
1	I. Granelli di gommagutta	0,50	600	100	80
1	II. Granelli analoghi	0,212	48	900	69,5
4 a 5	III. Stessi granelli nell'acqua zuccherata (35%) (temperatura poco nota)	0,212	48	400	55
1	IV. Granelli di mastice	0,52	650	1000	72,5
1,2	V. Grani enormi (mastice) in soluzione di urea (27%)	5,50	750000	100	78
125	VI. Granelli di gommagutta in glicerina (1/10 d'acqua)	0,385	290	100	64
1	VII. Granelli di gommagutta perfettamente uguali	0,367	246	1500	68,8

Tabella III.6.2

malgrado tutte queste variazioni il valore trovato per il numero N di Avogadro è rimasto sensibilmente costante, oscillando irregolarmente fra 65×10^{22} e 72×10^{22} . Anche se non si avesse alcun'altra nozione sulle grandezze molecolari, *questa costanza giustificerebbe le ipotesi intuitive che ci hanno guidato*, e verrebbero accettati senza dubbio come assai verosimili i valori che essa assegna alle masse delle molecole e degli atomi.

Ma, per di più, il numero trovato concorda con quello (60×10^{22}) che la teoria cinetica aveva fornito per rendere conto della viscosità dei gas. *Questa concordanza decisiva non può lasciare alcun dubbio sull'origine del moto browniano*. Per comprendere fino a che punto essa è sorprendente, bisogna immaginare che prima dell'esperimento non si sarebbe certamente osato affermare che la caduta di concentrazione non sarebbe stata trascurabile alla *altezza* minima di qualche micron, e ciò avrebbe dato per N un valore infinitamente piccolo, e che tantomeno per contro, non si sarebbe osato affermare che tutti i granelli non avrebbero finito per raggrupparsi nelle immediate prossimità del fondo, e ciò avrebbe dato per N un valore infinitamente grande. Nessuno penserà che, nell'immenso intervallo *a priori* possibile, si siano potuti ottenere per caso dei numeri così vicini al numero previsto, e questo per ogni emulsione e nelle condizioni sperimentali più diverse.

Diventa dunque difficile negare la realtà aggettiva delle molecole. Al tempo stesso il movimento molecolare ci si è reso visibile. Il moto browniano ne è l'immagine fedele, o meglio, esso è già un movimento molecolare, allo stesso titolo per cui l'infrarosso è già luce. Dal punto di vista dell'agitazione, non vi è alcun abisso fra le molecole d'azoto che possono essere disciolte nell'acqua e le molecole visibili che realizzano i granelli di una emulsione, per i quali la grammo-molecola diviene dell'ordine di 100.000 tonnellate.

Così, come avevamo pensato, una emulsione è veramente una atmosfera pesante in miniatura, o piuttosto, è una atmosfera a molecole colossali, già visibili, in cui la rarefazione è enormemente rapida, ma ancora percepibile. A questo livello *l'altezza delle Alpi* è rappresentata da qualche micron, ma le molecole individuali sono alte come colline.

6.3.4 PERRIN: MISURA DI N TRAMITE LA RELAZIONE DI EINSTEIN SULLO SPOSTAMENTO QUADRATICO MEDIO

Nell'esperimento teso a determinare il numero di Avogadro seguendo il suggerimento di Einstein, *Perrin* eseguì dapprima misure accurate tese a verificare sperimentalmente la proporzionalità tra $\langle(\Delta x)^2\rangle$ e Δt attraverso la osservazione al microscopio delle posizioni ad intervalli regolari di una singola particella browniana.

Come osserva lui stesso la poligonale che si ottiene unendo le diverse posizioni *non dà che una idea assai limitata delle prodigiose evoluzioni della traiettoria reale*. *Se in effetti si puntassero i granelli ad intervalli di tempo 100 volte più ravvicinati, ogni segmento sarebbe rimpiazzato da un contorno poligonale relativamente altrettanto complicato quanto l'intero disegno, e così di seguito*. *Si può ben notare che in simili casi svanisce praticamente la nozione di tangente ad una traiettoria*.

Nel suo movimento caotico la particella, in alcuni momenti sembra avvicinarsi al punto di partenza ed in altri se ne allontana. La figura riproduce una delle immagini presentate da Perrin nel suo lavoro sperimentale di determinazione della costante di Boltzmann. In essa vengono rappresentate la posizione di un granello di mastice delle dimensioni di $0.53\ \mu\text{m}$ ripreso ad intervalli di 30 s. Gli spostamenti vengono misurati lungo l'orizzontale.

Perrin passa quindi ad effettuare misure utilizzando granelli di diversa dimensione immersi in liquidi di diversa viscosità ed ottiene valori per il numero di Avogadro compresi tra 5.5 e 8.0×10^{23} . I risultati sono riportati qui a lato.

Quindi è possibile applicare alle emulsioni le leggi dei gas perfetti in tutti i loro particolari, e ciò fornisce una solida base sperimentale alle teorie molecolari. Il campo di

verifica sembrerà senza dubbio assai considerevole se si riflette alle seguenti considerazioni :

- è stata variata la natura dei granelli (gommagutta, mastice);
- è stata variata la natura del liquido intergranulare (acqua pura, acqua contenente un quarto di urea oppure un terzo di zucchero, glicerina al 12% d'acqua, glicerina pura);
- è stata variata la temperatura (da -9° a $+58^\circ$);
- è stata variata la densità apparente dei granelli (da $-0,03$ a $+0,30$);
- è stata variata la viscosità del liquido intergranulare (in un rapporto di 1 a 330);
- è stata variata la massa dei granelli (in un rapporto enorme di 1 a 70'000) così come il loro volume (in un rapporto di 1 a 90'000).



Questo studio delle emulsioni ha dato per $N/10^{22}$ i valori seguenti:

- 68,2 secondo la ripartizione in altezza;
- 68,8 secondo gli spostamenti di traslazione;
- 65 secondo le rotazioni;
- 69 secondo le diffusioni;

Perrin, infine, sottopone ad indagine una ulteriore teoria di Einstein e Smoluchowski: quella che spiega la colorazione del cielo, e la variabilità di colore, come effetto di fenomeni di diffusione della luce dovute a fluttuazioni statistiche nella densità della atmosfera. Anche in questi calcoli compare come fattore critico il numero di Avogadro che risulta così nuovamente corroborato.

Secondo questa teoria la intensità delle luce diffusa da un volume d'aria ΔV alla distanza R da un osservatore è dovuta alle fluttuazioni di densità su scala comparabile con la lunghezza d'onda dell'onda luminosa e ciò determina effetti diversi per i diversi colori secondo la relazione:

$$\Delta I \propto \frac{\Delta V \kappa_B T}{R^2 \lambda^4} \quad (\text{III.6.18})$$

Dunque il massimo di diffusione si ha per il violetto ma poiché il nostro occhio ha una percezione del colore massima sul giallo e molto bassa sul violetto la nostra percezione del colore del cielo ci porta alla visione del cielo azzurro perché le radiazioni azzurre, per effetto della diffusione ci sembrano provenire da tutte le direzioni.

Se non esistesse il fenomeno della diffusione il cielo ci apparirebbe uniformemente buio con una sorgente luminosa bianca quasi puntiforme rappresentata dal Sole. Il Sole ci appare giallo e non bianco perché una quota significativa della componente azzurra e viola è stata diffusa.

Le nuvole appaiono bianche perché in questo caso la diffusione è dovuta alle goccioline d'acqua che hanno una dimensione ormai così elevata da dar luogo a fluttuazioni non significative.

Altre determinazioni del numero di Avogadro provengono dallo spettro del corpo nero, dalla carica raccolta nei processi di ionizzazione, da fenomeni diversi connessi alla radioattività e alla fine Perrin presenta la tabella riassuntiva III.6.3.

Il numero di Avogadro attraverso misure basate su teorie diverse della fisica e su metodiche diverse nell'ambito di una medesima teoria presenta un valore compreso tra $6 \div 7 \cdot 10^{23}$

Fenomeni osservati		N
		10^{27}
Viscosità dei gas (equazione di Van der Waals)		62
Moto browniano	{ Ripartizione dei granelli	68,3
	{ Spostamenti	68,8
	{ Rotazioni	65
	{ Diffusione	69
Ripartizione irregolare delle molecole	{ Opalescenza critica	75
	{ Azzurro del cielo	60
Spettro del corpo nero		64
Carica di sferette (in un gas)		68
Radioattività	{ Cariche proiettate	62,5
	{ Elio generato	64
	{ Radio scomparso	71
	{ Energia irraggiata	60

Tabella III.6.3

6.4 Quesiti di fine capitolo

1. Qual è la differenza tra il meccanicismo e il riduzionismo?
2. Perché il riduzionismo è risultato fecondo nella dinamica dell'impresa scientifica?
3. Sintetizza il ragionamento dei positivisti contro i modelli meccanicistici applicati alla scala atomica
4. Cosa significa la affermazione secondo cui *le leggi della meccanica sono reversibili rispetto alla inversione temporale*?
5. Cosa si intende con *freccia del tempo*?
6. Sintetizza in 15 righe le posizioni di Ostwald contro l'atomismo.
7. In 20 righe commenta la frase di Planck: *Una intuizione del mondo non è mai dimostrabile scientificamente; ma è altrettanto certo che essa resiste incrollabile ad ogni tempesta purché rimanga in accordo con sé stessa e coi dati dell'esperienza. Non ci si venga a dire che anche nella più esatta di tutte le scienze si possa procedere senza una intuizione del mondo, ossia senza ipotesi indimostrabili. Anche in fisica non si è beati senza la fede, per lo meno senza la fede in una realtà fuori di noi.*
8. Commenta la seguente affermazione di Planck ed esprimi le tue opinioni in proposito: *Supponiamo di avere trovato un'immagine fisica del mondo che soddisfi a tutte le esigenze, ossia che possa rappresentare in modo perfettamente esatto tutte le leggi naturali trovate empiricamente. Non si potrà dimostrare in alcun modo che quell'immagine sia simile, anche solo approssimativamente, alla natura « reale ». Ma questo enunciato ha il suo rovescio, su cui si usa insistere molto meno: ossia non potrà essere confutata neppure l'opinione assai più ardita che quell'immagine del mondo riproduca in tutti i punti senza eccezione e con assoluta fedeltà la natura reale. Infatti per poter semplicemente tentare una confutazione di tal genere bisognerebbe sapere qualcosa di certo sulla natura reale, e ciò è notoriamente impossibile.*
9. Dai la definizione di microstato e di macrostato
10. Cosa si intende con probabilità termodinamica e qual è la sua relazione con la probabilità matematica.
11. Quando si deve valutare la probabilità termodinamica di un macrostato perché si ragiona intermini di combinazioni e non di disposizioni?
12. Spiega perché le permutazioni costituiscono un particolare tipo di disposizioni.
13. Dunque la *irreversibilità* del processo di scuotimento delle palline è determinata dalla probabilità termodinamica degli stati in cui si può trovare il sistema. Il processo di passaggio da un macrostato a bassa probabilità ad uno ad alta probabilità è spontaneo. Il processo inverso, cioè il passaggio da una situazione più disordinata (e perciò più uniforme) ad una più ordinata, praticamente non accade mai spontaneamente, perché la probabilità di un tale evento è del tutto trascurabile.
14. Si ottiene un risultato analogo analizzando il comportamento di sistemi qualsiasi, purché composti da un gran numero di componenti tra loro simili, per esempio sistemi composti da un elevato numero di molecole in moto casuale disordinato.

15. Come la probabilità termodinamica spiega i processi irreversibili?
16. Cosa dice e a cosa serve la formula di Stirling scritta in forma logaritmica? Quando è possibile trascurare il III termine della relazione?
17. Cosa accade alla probabilità termodinamica del macrostato uniforme al crescere di N ?
18. La definizione di entropia alla Boltzmann utilizza la funzione logaritmo. Come mai?
19. In che senso la definizione di entropia alla Boltzmann è più generale di quella alla Clausius?
20. Qual è la costante universale che compare nella definizione di entropia alla Boltzmann?
21. Cosa sono le fluttuazioni statistiche?
22. Data una variabile casuale continua spiega cosa sia la varianza e come mai non si utilizza la media degli scarti come indicatore della dispersione intorno al valor medio.
23. Al variare di N come cambia la possibilità di avere fluttuazioni intorno al valor medio delle grandezze macroscopiche?
24. Come è possibile che l'energia media di un gas perfetto possa fluttuare? Da dove viene l'energia in più, dove finisce quella in meno?
25. Qual è la dimensione ottimale delle particelle browniane?
26. Cosa accade al moto browniano quando le particelle browniane diventano troppo grandi?
27. Cos'è il demone di Maxwell?
28. Perché non è possibile una determinazione diretta di k_B attraverso la misura della velocità media delle particelle browniane?
29. La teoria di Einstein per il moto browniano prevede che: $\langle(\Delta x)^2\rangle = \frac{R T}{8\pi \mathcal{N} \eta r} \Delta t$. Illustrare il significato delle diverse grandezze presenti nella relazione.
30. Citare almeno tre dei diversi esperimenti di Perrin per la determinazione del numero di Avogadro.
31. Questo brano di Perrin sintetizza il suo lavoro sperimentale relativo al moto browniano. Lo si commenti sul piano metodologico:
Il campo di verifica sembrerà senza dubbio assai considerevole se si riflette alle seguenti considerazioni :
 - è stata variata la natura dei granelli (gommagutta, mastice);
 - è stata variata la natura del liquido intergranulare (acqua pura, acqua contenente un quarto di urea oppure un terzo di zucchero, glicerina al 12% d'acqua, glicerina pura);
 - è stata variata la temperatura (da -9° a $+58^\circ$);
 - è stata variata la densità apparente dei granelli (da $-0,03$ a $+0,30$);
 - è stata variata la viscosità del liquido intergranulare (in un rapporto di 1 a 330);
 - è stata variata la massa dei granelli (in un rapporto enorme di 1 a 70'000) così come il loro volume (in un rapporto di 1 a 90'000).

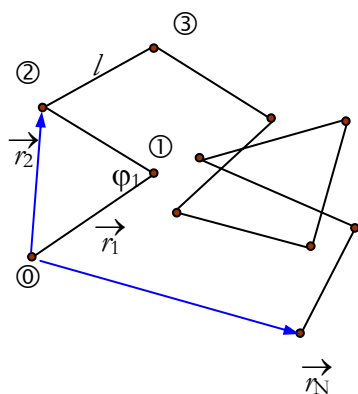
32. Cosa ha a che fare la determinazione del numero di Avogadro con il colore azzurro del cielo sereno?
33. Perché se la massima diffusione della luce si ha con il minimo di lunghezza d'onda il cielo non ci appare viola?

6.5 Problemi di fine capitolo ed approfondimenti

1. Deduzione semplificata della relazione di Einstein sul moto browniano

Approfondimento: Giustificare la relazione di Einstein per lo spostamento quadratico medio di una particella browniana.

⊗



Per determinare lo spostamento quadratico medio della particella browniana rappresentiamo le diverse posizioni ①, ②, ③, ... della particella e indichiamo con $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots$ i vettori posizione della particella che viene osservata ad intervalli temporali regolari e con φ_i gli angoli via via formati dai vettori spostamento $\vec{\Delta r}$.

Per semplificare il calcolo faremo la ipotesi aggiuntiva che i diversi passi siano tutti della stessa lunghezza l .

Questa ipotesi è falsa, come si nota dalla figura di Perrin e inessenziale per la deduzione, ma consente di eliminare alcune complicazioni puramente matematiche che nulla aggiungono alla argomentazione.

In base al teorema del coseno potremo scrivere il seguente sistema di equazioni:

$$r_2^2 = r_1^2 + l^2 - 2 r_1 l \cos \varphi_1$$

$$r_3^2 = r_2^2 + l^2 - 2 r_2 l \cos \varphi_2$$

...

$$r_n^2 = r_{n-1}^2 + l^2 - 2 r_{n-1} l \cos \varphi_{n-1}$$

Sommando tra loro tutte le equazioni, si eliminano tutti i termini intermedi, e si ottiene la seguente equazione:

$$r_n^2 = N l^2 - 2 l (r_1 \cos \varphi_1 + r_2 \cos \varphi_2 + \dots + r_n \cos \varphi_{n-1})$$

Ma, in base al principio del massimo disordine, per valori di N sufficientemente grandi la somma dei termini tra parentesi deve essere uguale a 0 e pertanto, se indichiamo con $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ lo spostamento quadratico medio r_n^2 , avremo:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N l^2$$

cioè il quadrato dello spostamento quadratico medio è proporzionale al numero di passi e dunque al tempo di osservazione.

Cerchiamo di valutare Δt in modo di determinare il numero N di passi compiuti dalla particella browniana nell'intervallo di osservazione.

Una particella browniana, con una massa tipica $m \approx 10^{-14}$ kg e un raggio $r \approx 10^{-6}$ m è un oggetto contemporaneamente macroscopico e microscopico.

Dal punto di vista energetico è microscopico, perché partecipa ai moti di agitazione termica e la sua energia cinetica media eguaglia la energia cinetica media delle molecole, di origine termica, pari a $\frac{3}{2} k_B T$.

Dal punto di vista dei fenomeni d'urto la particella è macroscopica con:

$$\frac{m}{m_0} \approx \frac{10^{-14}}{10^{-26}} = 10^{12} \text{ e } \frac{p}{p_0} = \sqrt{\frac{m}{m_0}} \approx 10^6.$$

Si ha dunque l'equivalente di un urto elastico tra una particella ed una parete. La molecola torna indietro con la stessa velocità e poiché la sua quantità di moto cambia di $\Delta p \approx 2p$, cambia dello stesso valore anche la quantità di moto della particella.

Affinché una particella perda la sua direzione di moto originale per assumerne un'altra sono necessari molti urti con le molecole, e tale numero dovrà avere lo stesso

ordine di grandezza del rapporto tra la quantità di moto della particella e quella della molecola. Il numero richiesto sarà dunque: $N_0 \approx p/p_0 \approx 10^6$

Questo risultato ci consente di valutare il tempo Δt tra un salto e l'altro della particella browniana moltiplicando il numero di urti necessari per il *tempo libero medio* τ .

$$\Delta t \approx N_0 \tau \approx 10^6 \times 10^{-10} \approx 10^{-4} \text{ s}$$

Dunque, se si osserva il moto browniano per un'ora, il numero di passi N è dato da:

$$N = \frac{\Delta t}{\Delta t} \approx \frac{10^3}{10^{-4}} = 10^7$$

Dal punto di vista macroscopico le accelerate e frenate della particella browniana possono essere studiate come il risultato dell'azione della forza viscosa che prima frena la particella e poi le impartisce in un'altra direzione la stessa velocità.

Potremo dunque affermare che il lavoro compiuto dalla forza viscosa in un passo è pari al doppio della energia della particella (deducibile dalla temperatura). Inoltre poiché la forza viscosa è variabile, per il calcolo del lavoro assumeremo come valore medio la sua metà. Sarà dunque:

$$\frac{1}{2} 6 \pi r \eta v l \approx 2 \frac{3}{2} k_B T$$

$$\pi r \eta v l \approx k_B T$$

Se moltiplichiamo entrambi i termini della equazione per il tempo di osservazione Δt e teniamo conto del fatto che $v \Delta t \approx N l$, otteniamo che

$$\pi r \eta v l \Delta t = \pi r \eta N l^2 \approx k_B T \Delta t.$$

Pertanto $l^2 \approx \frac{k_B T \Delta t}{\pi r \eta N}$ e infine:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = N l^2 = \frac{k_B T}{\pi r \eta} \Delta t = \frac{R T}{\pi \mathcal{N} r \eta} \Delta t$$

☺

2. Come si calcola la probabilità termodinamica di un macrostato

Approfondimento: Calcolare la probabilità termodinamica di un macrostato caratterizzato dalla conoscenza della distribuzione delle molecole all'interno di un volume dato.

☹

Un gas è un insieme statistico molto complesso composto da N molecole il cui stato, per essere descritto in dettaglio, richiede di assegnare $6N$ variabili ($3N$ numeri per esprimere la posizione e altri $3N$ numeri per esprimere la velocità).

Nelle considerazioni che seguono trascureremo, per non appesantire la trattazione, il ruolo giocato dalla velocità concentrando la nostra attenzione solo sulla collocazione spaziale delle molecole.

Consideriamo degli elementi di volume v_1, v_2, \dots, v_n di volume v determinabili macroscopicamente con l'unica condizione che sia $V \gg v$ in modo di ipotizzare astrattamente la possibilità che un gran numero di molecole si possa trovare in v .

Diremo che un macrostato è assegnato quando vengono assegnati i numeri N_1, N_2, \dots, N_n di molecole contenute v_1, v_2, \dots, v_n .

Supponiamo di avere assegnato il macrostato e chiediamoci quanti microstati gli corrispondono.

I casi favorevoli corrispondono al numero di modi in cui si possono permutare le molecole all'interno di ogni elemento di volume (perché in tal caso si ottiene lo stesso macrostato) e pertanto il numero di casi favorevoli è dato da:

$$n_f = N_1! N_2! \dots N_n!$$

I casi possibili n_p sono $N!$ cioè le permutazioni delle N molecole tra le N posizioni astrattamente possibili.

La probabilità matematica (compresa tra 0 e 1) sarà data da n_f/n_p mentre la probabilità termodinamica sarà il suo inverso:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}$$



3. Un esempio di calcolo della probabilità termodinamica

Esercizio: Calcolare il rapporto tra le probabilità termodinamiche per un gas composto da N molecole nei due stati iniziale ① in cui le molecole sono ripartite egualmente tra le due metà e il caso ② in cui si abbia una fluttuazione con $0.4 N$ su un lato e $0.6 N$ sull'altro.



Utilizziamo la relazione determinata nell'esercizio precedente nella forma

$$\frac{N!}{N! (N - N')!} \text{ corrispondenti a macrostati con due soli volumi elementari.}$$

$$W_{\textcircled{1}} = W(N/2, N/2) = \frac{N!}{[(N/2)!]^2}$$

$$W_{\textcircled{2}} = W(0.4N, 0.6N) = \frac{N!}{(0.4N)! \cdot (0.6N)!}$$

$$\frac{W_{\textcircled{1}}}{W_{\textcircled{2}}} = \frac{(0.4N)! \cdot (0.6N)!}{[(0.5N)!]^2}$$

Passiamo ai logaritmi per utilizzare la formula di Stirling:

$$\begin{aligned} \ln \frac{W_{\textcircled{1}}}{W_{\textcircled{2}}} &= [0.4 N \ln(0.4N) + 0.6 N \ln(0.6N) - N] - 2[0.5 N \ln(0.5N) - 0.5N] = \\ &= N[0.4 \ln 0.4N + 0.6 \ln 0.6N - \ln 0.5N] = N[0.4 \ln 0.4 + 0.6 \ln 0.6 - \ln 0.5 + \ln N - \ln N] \\ &= 0.020 N \end{aligned}$$

Conviene passare alla base 10 per la miglior visualizzazione del risultato:

$$\log \frac{W_{\textcircled{1}}}{W_{\textcircled{2}}} = \frac{0.020 N}{\ln 10} = 0.0087 N \approx 10^{-2} N$$

Se assumiamo per N il valore tipico di 10^{24} avremo che:

$$\frac{W_{\textcircled{1}}}{W_{\textcircled{2}}} = 10^{(10^{-2})^{24}}$$

E questa è certamente una buona giustificazione del fatto che in un sistema macroscopico è impossibile osservare una fluttuazione di concentrazione (pressione) del 20%.



4. Confronto di probabilità termodinamiche per masse diverse in eguali condizioni termodinamiche

Esercizio: Una determinata quantità m di gas è caratterizzata da una probabilità termodinamica W_1 . Determinare la probabilità termodinamica W_2 di una quantità di gas αm alla stessa pressione e alla stessa temperatura per macrostati equivalenti. Svolgere il calcolo con la approssimazione di Stirling al I e al II termine.



Effettuiamo il confronto per la condizione di equilibrio quella in cui i volumetti elementari υ contengano lo stesso numero di molecole.

Indichiamo con r il numero di volumi elementari, sia cioè $r = V/\upsilon$

Se cambia la massa senza che cambino pressione e temperatura vuol dire che cambia il volume nella stessa quantità, cioè si passa da V ad αV e dunque $r' = \alpha r$. Inoltre anche il numero di molecole N' cambia con $N' = \alpha N$.

Nel primo caso in ciascun volumetto si hanno N/r molecole mentre nel secondo $(\alpha N/\alpha r) = N/r$ si ha lo stesso valore (aumentano in maniera proporzionale sia le molecole che i volumetti).

$$W = \frac{N!}{[(N/r)!]^r} \quad \text{mentre} \quad W' = \frac{(\alpha N)!}{[(\alpha N/\alpha r)!]^{\alpha r}}$$

Per quanto riguarda il denominatore D si osserva immediatamente che è

$D' = D^\alpha$ confrontiamo ora i numeratori Num utilizzando la approssimazione di Stirling (cambia l'argomento del fattoriale).

$$\begin{aligned} \ln Num' &= \alpha N \ln(\alpha N) - \alpha N = \alpha N \ln \alpha + \alpha N \ln N - \alpha N = \alpha(N \ln N - N) + \alpha N \ln \alpha = \\ &= \alpha (\ln Num + N \ln \alpha) \end{aligned}$$

Se è lecito trascurare il II termine della approssimazione di Stirling si ha:

$\ln Num' \approx \alpha \ln Num = \ln Num^\alpha$ e dunque (tenuto conto di quanto già visto per il denominatore):

$$W' \approx W^\alpha$$



5. Il calcolo del numero di Avogadro con la formula barometrica

Approfondimento: Nel suo testo *Gli atomi* Perrin afferma di aver condotto misure sulla concentrazione di sferule di gommagutta di raggio $r = 0.212 \mu\text{m}$ in un contenitore profondo $100 \mu\text{m}$ eseguendo le letture in corrispondenza di piani orizzontali che attraversavano il contenitore ai livelli $5\mu\text{m}$, $35\mu\text{m}$, $65\mu\text{m}$, $95\mu\text{m}$.

Le letture venivano eseguite riferendosi ad un campo ristretto in cui si potessero osservare non più di 5 o 6 granelli per volta ed esse venivano ripetute su tempi lunghi ad intervalli temporali regolari in modo di poter affermare che la somma dei risultati equivalesse ad una lettura simultanea di un campo ampio.

Per enumerazione di circa 13'000 granelli Perrin afferma di aver trovato concentrazioni proporzionali ai numeri 100, 47, 22.6, 12.

Determinare da questa misura il valore della costante di Boltzmann sapendo che la gommagutta e l'acqua alla temperatura di 27.0°C a cui è stato svolto l'esperimento valgono rispettivamente $\delta = 1.252 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ e $\delta' = 0.997 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.



Utilizzeremo la distribuzione barometrica $n = n_0 \exp\left(-\frac{m_0 g h}{kT}\right)$ operando direttamente sui rapporti in modo di eliminare la dipendenza dal riferimento e, per tener conto del galleggiamento, sostituirò la densità della gommagutta con la differenza delle due densità coinvolte.

Sarà dunque:

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(-\frac{m_0 g \Delta h}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{4 \pi r^3 (\delta - \delta') g \Delta h}{3 kT}\right)$$

ovvero

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = -\frac{4 \pi r^3 (\delta - \delta') g \Delta h}{3 k T}$$

$$k_B = -\frac{4 \pi r^3 (\delta - \delta') g \Delta h}{3 \ln \frac{n_2}{n_1} T} = 3.325 \cdot 10^{-19} \cdot \frac{\Delta h}{\ln \frac{n_2}{n_1}}$$

sostituendo i valori si ottiene rispettivamente:

$$1.321 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad 1.362 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \quad 1.576 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Il terzo valore inizia pesantemente a risentire della notevole rarefazione delle letture finali.

☺

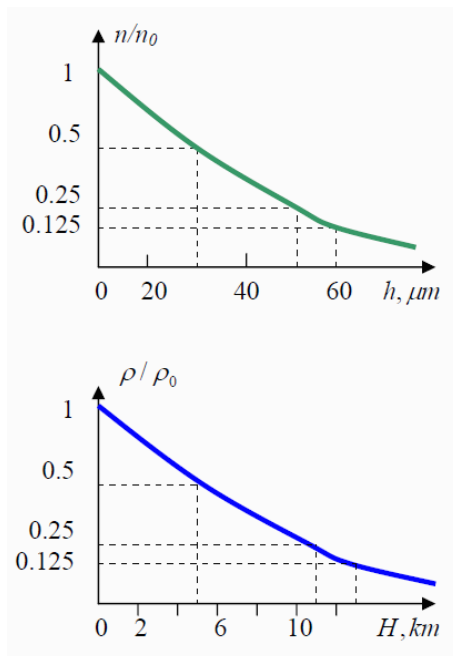
6. Esperimenti di Perrin – università di Toronto – preparazione alle Olimpiadi

Esercizio: Nel 1926, Jean Baptiste Perrin (1870-1942) fu insignito del premio Nobel per la Fisica “per i suoi lavori per il carattere discontinuo della struttura della materia e in particolare per la sua scoperta dell’equilibrio nei processi di sedimentazione”. Perrin scoprì che la legge che governa la rarefazione atmosferica terrestre con la quota (distribuzione barometrica) è la stessa che governa la distribuzione di particelle colloidali in sospensione soggette al moto browniano.

Perrin misurò l’andamento del profilo barometrico in una sospensione di gommagutta. Il suo risultato è illustrato in figura. La densità della gommagutta è di 1.194 g/cm^3 . Per le particelle con raggio $r_1 = 0.126 \mu\text{m}$ la distribuzione è rappresentata nella prima immagine dove n è il numero di particelle per unità di volume all’altezza h mentre n_0 rappresenta il valore sul fondo del recipiente contenente la sospensione. Lo stesso genere di curva è rappresentata per particelle di raggio $r_2 = 0.063 \mu\text{m}$ ma in quel caso la curva risulta espansa di un fattore 8 lungo l’asse verticale o, detto diversamente, essa decresce 8 volte più lentamente.

La seconda figura rappresenta l’andamento della densità dell’ossigeno in atmosfera con la quota essendo rispettivamente ρ la densità all’altezza h e ρ_0 quella al livello del suolo. Determinare la massa della molecola di ossigeno.

☺



Indice analitico

addittività: dipendenza logaritmica - 13

Albert Einstein e Marian Smoluchowski: spiegazione del moto browniano - 20

Approfondimento: Come si calcola la probabilità termodinamica di un macrostato - 34; Deduzione semplificata della relazione di Einstein sul moto browniano - 33; dimostrazione della formula di Stirling - 10; Il calcolo del numero di Avogadro con la formula barometrica - 36; probabilità delle fluttuazioni - 16

atomi: comoda finzione - 2

calcolo combinatorio - 6

coefficiente binomiale - 7

combinazione di n oggetti in classe m - 7

costante di Boltzmann - 13

diffusione - 8

disordine molecolare: ordine molecolare - 8

disposizioni di n oggetti in classe m - 6

distribuzione dei microstati: al variare di N - 11

Einstein: spostamento quadratico medio di una particella browniana - 25; suggerimenti su come misurare il numero di Avogadro - 24; teoria del moto browniano - 23

entropia: definizione statistica alla Boltzmann - 13; diminuzione - 15; trasformazione più probabile - 15

entropia alla Boltzmann: entropia alla Clausius - 14; non equilibrio - 15

Esercizio: Confronto di probabilità termodinamiche per masse diverse in eguali condizioni termodinamiche - 35; Esperimenti di Perrin – università di Toronto – preparazione alle Olimpiadi - 37; Un esempio di calcolo della probabilità termodinamica - 35; variazione di entropia per raddoppio della probabilità - 14

esperimenti cruciali: sconfitta teorie antiatomistiche - 23

fattoriale di n - 6

fluttuazioni - 15

formula di Stirling - 9

freccia del tempo - 2

Henry Poincaré: citazione; moto browniano - 20

Il legge della termodinamica: ragioni di interesse; generalità e inspiegabilità - 1

Immagine fisica del mondo: Max Planck - 3, 30

In fisica non si è beati senza la fede in una realtà fuori di noi: Max Planck - 4, 30

indicatori statistici: valor medio e varianza - 16

inutilità dell'atomismo: Il principio della termodinamica - 2

irreversibilità: probabilità termodinamica - 8, 30

Ludwig Boltzmann - 13

macroparticelle browniane: modello - 21

macrostato e microstato: definizione - 8

Maxwell: citazione; il diavoleto - 19

meccanica statistica - 4

meccanicismo: riduzionismo - 1

moto browniano: misura del numero di Avogadro - 23; spiegazione attraverso le fluttuazioni di pressione - 21

Nuovi orizzonti nella fisica: Max Planck - 3

oscillazioni dell'energia: su scala macroscopica - 18

oscillazioni della energia: su scala microscopica - 17

particelle browniane: la traiettoria è un frattale - 23; non si riesce a determinare direttamente $\langle v \rangle$ - 23

permanenza in uno stato di un sistema termodinamico -

permutazioni di n oggetti - 6

Perrin: citazione sulla inapplicabilità su scala microscopica di taluni concetti macroscopici - 24; distribuzione barometrica - 26; metodiche convergenti per la misura del numero di Avogadro - 26; misura dello spostamento quadratico medio di particelle browniane - 27; misure sulla colorazione del cielo - 28; particelle browniane; lattice di gomma - 26

positivismo: nemico del riduzionismo - 1

probabilità termodinamica - 7

Problemi di fine capitolo ed approfondimenti - 33–37

Quesiti di fine capitolo - 30–32

Richard Feynman: meccanismo a cricchetto e nottolino; violazione della II legge - 20

riduzionismo: fecondità ed euristica - 1

strato emivalente - 26

trasformazioni termiche: verso spontaneo - 14

valor medio - 16; delle energie microscopiche - 16

varianza: delle energie microscopiche - 17; media degli scarti quadratici - 16; proprietà fondamentale - 16

Wilhelm Ostwald: ammette la sconfitta - 23; la disfatta dell'atomismo contemporaneo - 2

