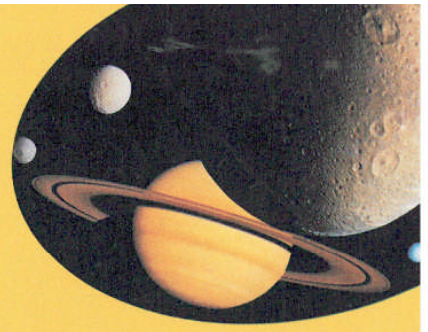


Angelo Baracca
Mira Fischetti
Riccardo Rigatti



FISICA e REALTÀ

Il mondo della fisica moderna

3



Cappelli Editore

MODULO

11

I fenomeni complessi

La storia dell'interpretazione microscopica dei fenomeni macroscopici è curiosa e stimolante. L'adozione del modello cinetico alla fine del secolo scorso fu responsabile delle prime incrinature della concezione meccanicistica e della prima innovazione generale della fisica di questo secolo. Si capì infatti che le leggi termodinamiche non sono caratterizzate dal rigido determinismo che era attribuito alla meccanica di Newton, ma riguardano piuttosto la probabilità dei processi (giganteggia qui la figura di Ludwig Boltzmann). In realtà, l'impostazione meccanicistica e riduzionistica di ricostruire analiticamente le proprietà macroscopiche a partire dalle interazioni tra i costituenti microscopici, si stava rivelando troppo angusta per le potenzialità e gli obiettivi di una scienza che aveva ormai capovolto le prescrizioni del positivismo e faceva ricorso ad ipotesi e modelli: se questi ultimi offrivano la possibilità di guidare verso la scoperta di nuove proprietà, i requisiti del meccanicismo ne limitavano in realtà le capacità predittive. In effetti, i chimici, spinti da esigenze più pragmatiche, già alla fine del secolo scorso ruppero con l'orizzonte meccanicistico. Nella fisica un primo passo venne compiuto ai primi di questo secolo, quando l'impostazione della teoria cinetica venne rimpiazzata da quella della meccanica statistica, una teoria che, se abbandonava qualsiasi contestazione sul modello atomico-molecolare, ne eliminava però la natura fisica intuitiva e lo relegava alla base di un formalismo matematico: la probabilità di uno stato macroscopico diveniva ora un'espressione matematica astratta, fondata sulla connessione formale con le funzioni termodinamiche. Nella meccanica statistica, fondata indipendentemente da Willard Gibbs nel 1902 e da Albert Einstein nel 1903-1904, le proprietà macroscopiche vengono calcolate come valori medi sulle diverse configurazioni microscopiche

possibili: la coerenza del formalismo risulta garantita dal fatto che nei sistemi macroscopici il numero delle molecole è talmente grande (10^{23}), che le fluttuazioni rispetto ai valori medi diventano trascurabili.

In realtà, Einstein aveva insistito proprio sull'aspetto delle fluttuazioni, poiché esse possono mettere in rilievo l'azione degli atomi e possono guidare alla ricerca di nuove proprietà. Questa idea era molto promettente: lo portò ad introdurre nel 1905 i primi concetti fondamentali su una classe di fenomeni molto importanti, i processi stocastici (tipico il moto browniano delle particelle colloidali in sospensione). Eppure, malgrado i successi, questa linea di ricerca rimase poi di fatto completamente trascurata per più di mezzo secolo. Solo negli ultimi decenni una serie di progressi negli strumenti di calcolo, nella meccanica celeste e nelle proprietà dei materiali hanno riaperto l'interesse per l'evoluzione dinamica dei sistemi: partendo proprio dallo studio di sistemi meccanici apparentemente semplici, si sono trovati comportamenti «complessi» che mettevano in discussione alcune delle proprietà fondamentali che si attribuivano ai sistemi meccanici. Mentre il determinismo della meccanica era stato messo in discussione nei processi atomici dalla meccanica quantistica negli anni '20 (Modulo 12), queste ricerche si riferiscono proprio alla meccanica newtoniana e portano ad una profonda revisione della sua interpretazione. Si trova che nei sistemi meccanici non lineari basta una minima perturbazione, o indeterminazione dello stato iniziale, per indurre un'evoluzione dinamica radicalmente diversa e comportamenti caotici di fatto imprevedibili. Queste ricerche costituiscono uno dei settori più nuovi ed affascinanti della ricerca scientifica contemporanea (sistemi caotici, frattali, ecc.), ed hanno indotto profonde innovazioni in molte altre branche (biologia, economia, ecc.).

Fin dal Volume 1 abbiamo discusso qualitativamente il modello microscopico (atomico-molecolare) della materia e, nella disussione del concetto termodinamico di entropia, ci siamo resi conto che il carattere irreversibile dei processi macroscopici corrisponde ad una tendenza spontanea dei sistemi verso stati di maggiore disordine molecolare: così, ad esempio, un gas tende spontaneamente ad espandersi, e l'aumento del volume disponibile diminuisce la localizzazione spaziale delle molecole. L'elaborazione matematica del modello cinetico dei gas conduce a risultati molto eleganti ed in sostanziale accordo con le proprietà osservate (a temperatura ambiente). Ma se prendiamo il modello troppo sul serio andiamo incontro a gravi contraddizioni.

Il grande Ludwig Boltzmann (1844-1906), che era stato il mattatore di quegli sviluppi, scriveva nel 1896, quando già aveva ottenuto i risultati più brillanti:

«Sono consapevole di essere solo un individuo che lotta debolmente contro la corrente del tempo».

Che argomenti avevano i suoi oppositori? Nel modello cinetico siamo portati a supporre che le molecole del gas si comportino nei loro urti come i corpuscoli, o i punti materiali, che abbiamo studiato in meccanica. Richiamando un esempio già discusso nell'U.D. 8, se riprendiamo con una

cinempresa la caduta di un grave nel vuoto e poi proiettiamo il filmato in senso opposto, assistiamo ad un processo fisico perfettamente plausibile: un grave che parte con una velocità verso l'alto e rallenta fino ad arrestarsi all'altezza massima. Se però ripetiamo la stessa operazione con la ripresa di un gas che fuoriesce da un foro praticato in un recipiente, ci rendiamo conto in modo inequivocabile se il filmato è proiettato in verso opposto. Infatti, sappiamo bene che un gas non si contrae spontaneamente all'interno di un recipiente, come invece fa nelle fiabe il «Genio della Lampada». Potremmo sì in linea di principio rovesciare il verso della velocità delle molecole uscite dal recipiente e queste ripercorrerebbero le medesime traiettorie in verso opposto e rientrerebbero davvero dal foro: ma questa operazione, «simulata» dal proiettore, non è realizzabile in pratica. Tuttavia si può pensare che nel moto naturale delle molecole gli stati corrispondenti alle velocità rovesciate si possano realmente verificare proprio come gli altri stati dinamici e, quindi, pur di aspettare un po', dovremmo vedere le molecole rientrare spontaneamente dal foro nel recipiente. Ma chiunque si rende conto intuitivamente che dovremmo aspettare... un bel po'! Insomma, questo modello cinetico risolve certi problemi e ne crea altri. Come si può risolvere l'*impasse*?

27.1. Probabilità e modello teorico della realtà dalla seconda rivoluzione industriale alla rivoluzione scientifica del XX secolo

Come abbiamo accennato nell'Unità didattica precedente, la fisica moderna ha elaborato un modello della realtà in cui la probabilità gioca un ruolo fondamentale: secondo le concezioni scientifiche attuali i fenomeni naturali sono retti da leggi fondamentalmente probabilistiche, sia pure di varia natura.

Incontriamo per la prima volta il concetto di probabilità nell'interpretazione microscopica della termodinamica proposta alla fine del secolo scorso nell'ambito della teoria cinetica dei gas e poi sviluppato nella teoria più generale della meccanica statistica. L'irreversibilità dei processi macroscopici viene interpretata come **un'evoluzione verso stati più disordinati**: questo disordine molecolare corrisponde al fatto che il sistema macroscopico ha a disposizione un numero maggiore di configurazioni delle molecole compatibili con le condizioni macroscopiche e quindi gli stati che esso via via assume hanno un maggior numero di possibilità microscopiche di realizzazione, cioè maggiore probabilità. Lo stato di equilibrio è, quindi, lo stato più probabile che il sistema ha a disposizione nelle condizioni in cui si trova.

È importante ricordare che questo modello fisico non si è affermato con facilità: quando Boltzmann lo propose nel 1876, incontrò fortissime opposizioni (che motivarono le sconsolte parole di Boltzmann che abbiamo riportato nel *Contesto*). La maggior parte degli scienziati a quel tempo aderiva ad una metodologia scientifica e ad una filosofia secondo le quali solo le quantità suscettibili di una misura sperimentale potevano essere utilizzate legittimamente nella scienza. Essi si erano formati ed avevano operato nel periodo maturo della prima fase dell'industrializzazione, iniziata con il decollo della prima rivoluzione industriale del secolo precedente. Il contesto economico e produttivo di quella fase aveva richiesto lo sviluppo di una scienza quantitativa, ma fortemente sperimentale (rompendo con le tendenze speculative che avevano dominato fino ad allora), per supportare efficacemente lo sviluppo tecnico-meccanico della nascente industria e fornire una base solida e rigorosa alle innovazioni che erano state realizzate principalmente ad opera di tecnici (tecnologia idraulica, macchina a vapore, processi chimici, ecc.). Nella seconda metà dell'Ottocento quella fase di sviluppo stava decisamente esaurendo la propria spinta propulsiva ed i paesi che dopo l'Inghilterra si affacciavano sulla scena industriale, avendo avviato le necessarie trasformazioni dell'assetto economico e produttivo, avevano bisogno di dare allo sviluppo industriale un impulso nuovo, con una base ed una prospettiva più dinamiche e innovative. Anche in campo scientifico del resto si accumulavano problemi irrisolti e paralizzanti (come la confusione nei valori dei pesi atomici, dovuta alla mancata distinzione tra atomi e molecole, in quanto entità non osservabili e quindi non accettate).

Intanto la tecnica era notevolmente maturata e si poneva l'esigenza di strumenti scientifici che superassero l'orizzonte empirico noto, portando a concezioni radicalmente nuove ed aprendo strade inesplorate. Il fermento di attività innovativa che caratterizzò i decenni '50 e '60 del secolo si inserì in un clima culturale più aperto: anche negli ambienti scientifici vennero proposte idee nuove (o riprese idee che in precedenza non erano state accettate, come la concezione atomica della materia), che rompevano con la metodologia empirico-positivistica dominante.

Vi erano certi ambienti scientifici che erano pronti per quel salto di qualità: in Germania, che dopo l'unificazione del 1871 sarebbe stato il paese trainante della seconda fase dell'industrializzazione e della rivoluzione tecnico-scientifica che l'avrebbe accompagnata e supportata, soprattutto i chimici avevano un legame diretto con la produzione ed erano pressati da una domanda impellente di innovazione. Quando Cannizzaro ripropose nel 1859 il concetto di molecola, che Avogadro e Ampère avevano proposto senza successo mezzo secolo prima, i chimici tedeschi lo accettarono immediatamente e lo rilanciarono, mettendolo alla base di un approccio di vera e propria ingegneria molecolare, in cui l'elaborazione di un modello della struttura atomica tridimensionale della molecola forniva indicazioni per nuovi composti e nuovi metodi di sintesi. Nel Q.d.L. 27 trovate ulteriori dettagli e letture per approfondire questi sviluppi. Basti dire qui che la situazione rimaneva molto diversa in altri paesi (in particolare la Gran Bretagna, pur presentandosi come il colosso industriale, accusò uno stato di arretratezza tecnica che, malgrado gli allarmati interventi delle molteplici Commissioni Parlamentari, non poté evitare un declino).

Nel campo della fisica, per sua natura impegnata su un fronte più fondamentale di indagine della natura e più restia a compromettersi con le applicazioni tecniche, la situazione si presentò più articolata e contraddittoria. Negli stessi anni in cui in chimica si affermava la concezione atomico-molecolare, alcuni fisici adottarono un punto di vista analogo. Ciò avvenne per la struttura della materia con il *modello cinetico dei gas* a partire dal 1856-57 con Krönig e Clausius, e poi, in modo determinante, ad opera di Maxwell e Boltzmann; ma anche la teoria elettromagnetica e quella della luce fecero i passi in avanti decisivi con l'adozione di modelli di fluidi (etere elettromagnetico, o luminifero), che consentirono di fatto la formulazione della teoria del campo elettromagnetico di Maxwell (UU.DD. 19 e 21). Entrambe queste concezioni incontrarono, però, vivaci opposizioni. Nella sostanza esse rappresentavano uno scontro sia di concezioni che di metodologie, poiché il ricorso ad entità non osservabili (gli atomi e le molecole, come i fluidi di Maxwell), contestato dai fisici vecchia maniera, era visto come base per l'elaborazione di modelli matematici che, proprio perché andavano al di là della realtà empirica, consentivano di fare predizioni nuove (si pensi all'identificazione della luce con le onde elettromagnetiche fatta da Maxwell). Queste predizioni portavano ad indagare livelli nuovi della realtà ed accrescevano la profondità dell'indagine, anche

qualora si fossero rivelate inesatte. Il modello diveniva in qualche modo una «sonda» per disvelare livelli della natura inaccessibili ad un approccio puramente empirico-sperimentale.

Malgrado l'irriducibile contestazione e le manifestazioni clamorose, questo scontro era destinato a risolversi, soprattutto per il graduale esaurimento dei rappresentanti dell'opposizione, con l'affermazione della nuova impostazione scientifica. In realtà, la rottura compiuta dagli scienziati del secolo scorso, quali Maxwell e Boltzmann, non poteva che rappresentare solo un primo passo e ai primi del XX secolo doveva esplodere una rivoluzione scientifica ancora più radicale e destinata a rivoluzionare nel giro di un quarto di secolo tutte le concezioni scientifiche ottocentesche. Il limite principale delle concezioni nuove proposte alla fine del secolo consisteva proprio nella persistente adesione ad un *paradigma meccanicistico*: le entità non osservabili erano cioè concepite ancora come particelle o fluidi simili a quelli studiati dalla meccanica. La persistenza di questo paradigma era la conseguenza da un lato della struttura sostanzialmente meccanica dell'industria, e dall'altro del grado di perfezione raggiunto dalla meccanica rispetto alle altre branche scientifiche. Ma una volta riconosciuta la legittimità dell'uso di concetti non osservabili, la limitazione ai modelli meccanici si sarebbe ben presto rivelata una limitazione priva di giustificazione e fortemente penalizzante rispetto alla piena potenzialità di un modello.

Come considerare le entità e i concetti che sfuggono all'osservazione e sfidano anche il senso comune? È utile valutarli con realismo critico, che riconosca una realtà concreta dietro le astrazioni scientifiche, senza però assolutizzare il significato di queste ultime. La realtà nel suo complesso, a cui l'uomo, e quindi anche lo scienziato, attingono e fanno concretamente riferimento, ha connotati e contorni che dipendono fortemente dal contesto storico, dalle finalità dell'attività concettuale e pratica, dalle coordinate culturali, in una parola da quello che abbiamo già chiamato il rapporto che l'uomo stabilisce con la natura.

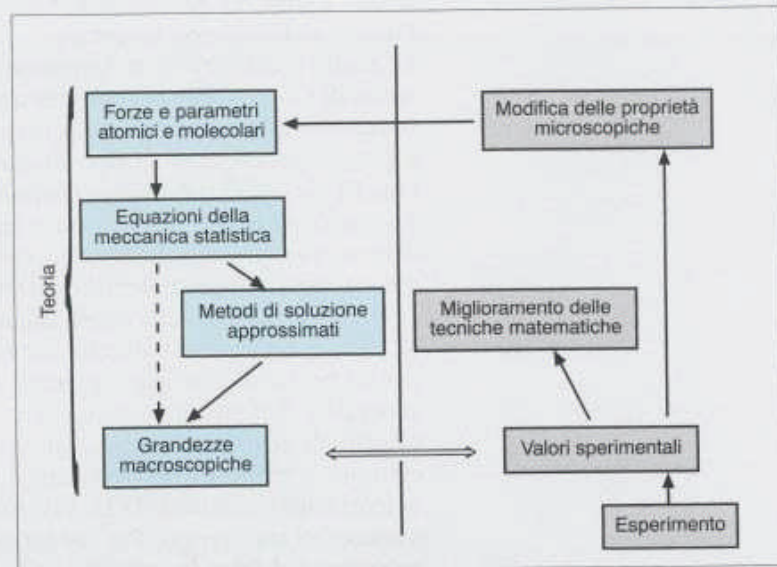
La realtà a cui si riferiva Aristotele al suo tempo non era la stessa realtà di Galileo, che proprio per questo, con i nascenti strati della borghesia commerciale, ne concepì aspetti diversi da indagare e piegare ad esigenze di tipo nuovo. Così gli atomi, le molecole, i nuclei e le entità sub-nucleari rispondono ad un modo di concepire i livelli della realtà, e soprattutto di intervenire su di essi, ancora diverso: sono modelli della realtà, certamente validi in certi contesti, ma sarebbe fuorviante identificarli *tout court* con la realtà. È accaduto che le concezioni della scienza siano state radicalmente modificate; è anche accaduto a volte che un problema scientifico non sia stato risolto nei termini un cui si poneva, ma, con il mutare del contesto generale e dell'atteggiamento scientifico, ad un certo punto abbia cessato di costituire un problema (ne abbiamo già discusso, ad esempio, a proposito del problema dell'etere elettromagnetico e della teoria della relatività, U.D. 19). Anche per la meccanica statistica avviene un po' questo. Per rendersene conto basta pensare che il **programma della meccanica statistica** (come teoria fisica) si può così

sintetizzare:

partendo dall'ipotesi della struttura atomico-molecolare della materia, e supponendo note le proprietà degli atomi e delle molecole, in particolare le forze intermolecolari, cioè le forze con cui essi interagiscono tra loro in un determinato sistema fisico, calcolare per via puramente teorica tutte le proprietà termodinamiche del sistema.

Questo programma è lungi dall'essere realizzato. Si tratta di un programma veramente formidabile, data la complessità delle proprietà macroscopiche della materia: stati di aggregazione, trasformazioni fisiche (come le transizioni di fase) e chimiche, proprietà di varia natura (elettriche, magnetiche, ottiche, ecc.), e per di più proprietà termodinamiche di equilibrio e di non equilibrio (queste ultime neppure note in modo esauriente anche dal punto di vista empirico), processi irreversibili, turbolenza, ecc.; senza contare, poi, la materia vivente, su cui le nostre conoscenze effettive sono agli inizi. Si presenta poi una difficoltà anche nell'attuazione concreta di questo programma. Infatti, nel caso dei costituenti microscopici della materia non conosciamo le leggi delle forze intermolecolari con la precisione con cui possiamo determinare le forze macroscopiche e se anche le conoscessimo, non saremmo in generale in grado di risolvere le equazioni fondamentali della teoria. Il modo in cui la ricerca scientifica procede è allora in un certo senso ibrido. Si assumono per le forze intermolecolari espressioni ragionevoli e si cerca la soluzione delle equazioni fondamentali, di solito con metodi approssimati: il confronto dei risultati del calcolo con i valori sperimentali deve dirci al tempo stesso quanto è valida la teoria generale, quanto sono attendibili i metodi di approssimazione e quanto sono ragionevoli le espressioni dei parametri molecolari (Figura 27.1). Quando si ritiene la teoria ragionevolmente corretta,

Figura 27.1. Rappresentazione attraverso uno schema a blocchi del modo in cui può procedere la ricerca scientifica quando non si conoscano le leggi delle forze intermolecolari con la stessa precisione con cui si è in grado di determinare le forze macroscopiche. Anche se, allo stato attuale delle nostre conoscenze, il mondo macroscopico non si deriva direttamente dalla dinamica microscopica, ma ne rappresenta solo valori medi, tuttavia il calcolo di questi ultimi dipende dalle leggi delle forze intermolecolari (diverse ad esempio in un gas o in un solido): così la teoria diviene una «sonda» per «esplorare» le leggi del mondo macroscopico attraverso il confronto dei risultati con i valori sperimentali di proprietà macroscopiche e la correzione delle assunzioni di partenza che questo può richiedere.



almeno nell'ambito delle applicazioni che interessano, essa diviene al tempo stesso uno strumento per comprendere (e quindi predire) altre proprietà macroscopiche, ed una «sonda» per appurare le proprietà microscopiche.

Questo studio è proceduto per gradi, partendo dai sistemi fisici che possono essere considerati più semplici, ma anche precisando ed in parte correggendo via via gli obiettivi. Si sviluppò in primo luogo la teoria cinetica dei gas rarefatti (ideali). Ci limiteremo almeno per ora al gas monoatomico, composto di atomi singoli, che tratteremo come sfere rigide elastiche.

27.2. Il modello cinetico del gas rarefatto (ideale)

La teoria cinetica dei gas rarefatti fu elaborata tra il 1856 ed il 1872 da Clausius (1822-1888), Maxwell (1831-1879) e Ludwig Boltzmann. Riportiamo esplicitamente la definizione data da Clausius del gas perfetto nel 1857:

- a. lo spazio attualmente riempito dalle molecole del gas deve essere infinitesimo rispetto all'intero spazio occupato dal gas;
- b. la durata di un urto [...] deve essere infinitesima rispetto all'intervallo di tempo fra due collisioni successive;
- c. l'influenza delle forze intermolecolari deve essere infinitesima.

La condizione **c** riguarda le forze intermolecolari, imponendo che esse siano (praticamente) nulle. La teoria cinetica ha raggiunto una complessità matematica notevole: noi ne tratteremo solo gli aspetti più semplici. La grandezza termodinamica che più facilmente può essere connessa con la dinamica del moto di agitazione delle molecole è la **pressione** che le molecole stesse esercitano, urtando e rimbalzando elasticamente sulle pareti del recipiente: vedremo che essa conduce direttamente alle leggi termodinamiche del gas ideale. Il calcolo è semplice, eppure implica alcuni presupposti che sulle prime sembrarono assolutamente naturali, ma si rivelarono ad una analisi successiva molto delicati.

La natura statistica della teoria cinetica

Discutiamo l'impostazione e i presupposti del modello.

- a. Si fa un'approssimazione drastica: mentre la struttura atomica del gas è l'assunto fondamentale del modello, le pareti del recipiente sono invece considerate come superfici assolutamente lisce e piate, prive di struttura. Di conseguenza, quindi, gli urti delle molecole del gas su di esse possono essere trattati semplicemente in base alle leggi dell'urto elastico, secondo cui le traiettorie (incidente e riflessa) giacciono su uno stesso piano e gli angoli (di incidenza e di riflessione) rispetto alla perpendicolare alla superficie sono uguali.

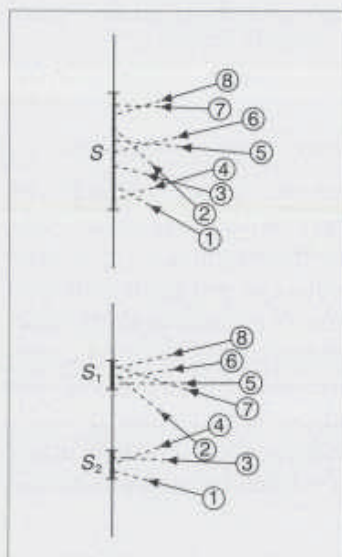


Figura 27.2. Consideriamo un elemento S di una superficie qualsiasi molto piccolo sul quale, in un tempo altrettanto piccolo, urtano 8 molecole. Se costruiamo artificialmente uno stato microscopico in cui, spostando le traiettorie delle molecole di tratti infinitesimamente piccoli, esse vadano a incidere solo sugli elementi di superficie S_1 e S_2 , la forza media esercitata dalle molecole sulla parete non cambierebbe, ma a livello microscopico si verificherebbe una distribuzione della forza sulla superficie molto irregolare.

b. Ancora più delicato è un altro aspetto, che giocò un ruolo fondamentale nel contesto della crisi del meccanicismo alla fine dell'Ottocento e aprì le porte all'interpretazione probabilistica della termodinamica. Non è difficile rendersi conto, anche intuitivamente, che qualsiasi calcolo di grandezze macroscopiche, come valori medi sulle grandezze microscopiche, richiede l'esistenza di un moto completamente caotico delle molecole. Un tale presupposto può apparire del tutto naturale e scontato, ma è facile (ben inteso, spogliandosi del punto di vista meccanicistico!) convincersi che non lo è e, di fatto, sollevò gravi contraddizioni e difficoltà, finché divenne proprio la chiave di volta dell'interpretazione microscopica dei fenomeni macroscopici, inducendo ad introdurre il concetto di *probabilità di uno stato*.

c. Consideriamo meglio il calcolo che vogliamo impostare. Una molecola che rimbalza urtando contro una parete liscia esercita in quel punto una forza, trasmettendo alla parete un impulso pari alla variazione della sua quantità di moto (U.D. 18). Ma gli urti delle molecole sulla parete sono eventi discreti, mentre noi calcoliamo la grandezza macroscopica pressione come un continuo. La trattazione fisico-matematica delle grandezze come fossero continue non corrisponde propriamente alla realtà – che proprio secondo il nostro modello è discreta – ma piuttosto alla comodità dell'uso degli strumenti matematici che abbiamo messo a punto (cioè il calcolo differenziale ed integrale).

d. Il passaggio al continuo richiede che si calcoli un *valore medio*. Infatti gli urti discreti delle molecole sulla parete esercitano in realtà delle forze in punti specifici, variabili da un istante all'altro. Diviene quindi cruciale l'osservazione fatta in **b** della distribuzione casuale. Se per caso le molecole venissero spostate di distanze molto piccole rispetto alla sensibilità delle nostre osservazioni, non avremmo modo di accorgercene e i valori medi corrispondenti alla scala macroscopica potrebbero rimanere gli stessi. In questo ragionamento gioca un ruolo essenziale il fatto che le dimensioni delle molecole sono estremamente piccole e che il loro numero è enorme: il diametro delle molecole è dell'ordine di $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$. Per coprire un segmento di 1 mm occorrerebbe mettere in fila una vicina all'altra 10 milioni di molecole.

Consideriamo infatti un elemento di superficie S della parete molto piccolo (Figura 27.2: nell'elemento considerato urtano 8 molecole in un intervallo di tempo molto piccolo). Se ipotizziamo di costruire artificialmente uno stato microscopico in cui possiamo far spostare trasversalmente le molecole di tratti infinitesimi, in modo che le loro traiettorie cadano solo negli elementi di superficie S_1 ed S_2 , ciò non inciderà su una misura macroscopica della forza media esercitata sulla parete. Ma su scala microscopica si avrebbe una distribuzione molto irregolare della forza sulla superficie S : massima su S_1 (urto di 5 molecole), minore su S_2 (urto di 3 molecole) e nulla negli altri punti. Oppure si potrebbe modificare la distribuzione nel tempo, anziché nello spazio, degli urti: le molecole potrebbero essere

raggruppate ed arrivare a fiotti, separati da intervalli di tempi molto piccoli. Si avrebbe, così, una variazione nel tempo su scala microscopica della forza esercitata sulla parete, ma la media macroscopica potrebbe rimanere invariata. Distribuzioni come queste sono ovviamente molto artificiali, dovrebbero venire costruite ad hoc, ma non siamo in grado di individuare e quindi di manipolare le singole molecole: verrebbe da dire, in gergo, che queste distribuzioni sono molto «inverosimili», o molto «improbabili». Ma, si badi, esse non sono affatto vietate, e neppure in qualche modo «sfavorite» dalle leggi fisiche del moto che fin qui abbiamo appreso, e cioè quelle della dinamica: queste consentono infatti di calcolare (in linea di principio) le traiettorie di un sistema di corpi soggetto a determinate forze una volta assegnato il loro stato iniziale (posizione e velocità). Ma non pongono nessun vincolo fisico sui possibili stati iniziali: uno stato del gas in cui tutte le molecole si muovessero simultaneamente ed esattamente in una sola direzione non è in alcun modo sfavorito, in base alle leggi della dinamica, rispetto allo stato in cui esse si muovono in modo caotico; il problema è quanto facilmente in natura si formino questi stati, ma ciò non dipende dalle leggi della meccanica. Non sembra quindi possibile ricondurre la termodinamica e la fisica macroscopica nell'ambito della meccanica. La risposta «definitiva», però, non è ancora oggi del tutto chiara, e la relazione tra meccanica e termodinamica è uno dei capitoli aperti, tra i più appassionanti della ricerca attuale.

Grandezze medie macroscopiche

Ritorniamo al gas rarefatto e al calcolo delle grandezze medie macroscopiche. In primo luogo si deve associare una grandezza macroscopica G ad una determinata proprietà microscopica g (nel nostro caso si associa la pressione all'impulso trasmesso dagli urti elastici sulle pareti). Assumiamo allora che la grandezza macroscopica G corrisponda al valore medio \bar{g} della grandezza microscopica g per le N molecole del gas (Figura 27.3)

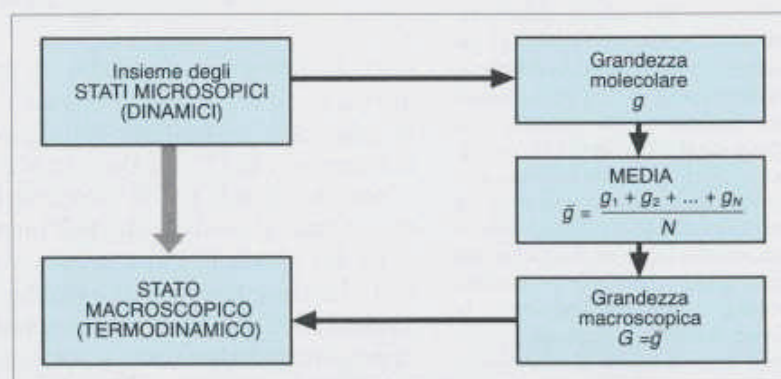


Figura 27.3. Relazione tra gli stati microscopici (dinamici) del sistema e il suo stato macroscopico (termodinamico) e schema del calcolo delle grandezze macroscopiche.



Figura 27.4. Una molecola monoatomica urta con velocità \vec{v}_i contro la parete di un recipiente parallela al piano yz e perpendicolare all'asse x ; essendo la parete liscia e l'urto elastico, la componente \vec{v}_x della velocità cambia verso, mentre le altre due restano immutate. È evidente che il ragionamento può essere facilmente generalizzato se la molecola urta contro le altre pareti.

1. Se la molecola fosse poli-atomica, la dinamica dell'urto sulla parete dipenderebbe dall'orientazione con cui essa urta e dovrebbe tenere conto anche dell'energia cinetica di rotazione. Nel calcolo della pressione, la situazione rispetto al gas monoatomico non cambierebbe pur di riferirsi al solo moto traslazionale del baricentro delle molecole: l'equazione di stato del gas ideale vale senza distinzione per sostanze allo stato gassoso molto rarefatto sia monoatomiche che poliatomiche (secondo la legge di Avogadro una mole di gas ideale occupa lo stesso volume e contiene comunque lo stesso numero di molecole: quello che varia è la massa di una mole di gas).

$$G = \bar{g} = \frac{g_1 + g_2 + \dots + g_N}{N} \quad (27.1)$$

dove g_1, g_2, \dots, g_N sono i valori che la grandezza g assume per le N molecole.

Pressione ed equazione di stato del gas ideale

Calcoliamo la pressione esercitata dagli urti delle molecole del gas sulle pareti. Consideriamo per semplicità un recipiente cubico di lato L , contenente N molecole, e fissiamo un sistema di assi cartesiani ortogonali x, y, z paralleli agli spigoli del cubo. Trascureremo in un primo tempo gli urti delle molecole tra loro poiché, essendo elastici, redistribuiscono i loro impulsi, ma non li modificano in media, e pertanto non influiscono sulla forza media esercitata negli urti sulle pareti lisce (vedremo invece che gli urti tra le molecole sono determinanti per altre proprietà termodinamiche del gas). Le molecole si muovono in tutte le direzioni in modo caotico. Consideriamo la parete del recipiente parallela al piano yz e perpendicolare all'asse x e l'urto di una molecola (monoatomica¹) di velocità v (Figura 27.4): è evidente che, essendo la parete liscia e l'urto elastico, la componente v_x della velocità cambia verso (cioè rispetto all'asse x orientato cambia di segno), mentre le componenti v_y e v_z rimangono immutate. Se m è la massa della molecola, essa trasmette nell'urto alla parete un impulso pari alla variazione della sua quantità di moto (U.D. 18). Essendo rimaste invariate le componenti y e z dell'impulso, la variazione risulta

$$\Delta p = \Delta p_x = m \cdot \Delta v_x - (-m \cdot \Delta v_x) = 2m \cdot \Delta v_x \quad (27.2)$$

e quindi la forza f_x esercitata perpendicolarmente alla parete nell'intervallo di tempo Δt in cui l'impulso varia è in ogni singola collisione

$$f_x \cdot \Delta t = \Delta p \quad (27.3)$$

dove f_x è la forza per unità di tempo. La variazione totale di questa componente dell'impulso nell'unità di tempo rappresenta la grandezza molecolare della quale dobbiamo calcolare la media secondo la (27.1). Per ottenerla, allora, dobbiamo calcolare il numero di urti che le molecole del gas esercitano sulla parete che stiamo considerando nell'intervallo di tempo Δt : esso sarà dato dal prodotto del numero N di molecole per il numero di urti che ciascuna di esse esercita sulla parete in questo tempo. Trascurando dunque le componenti y e z del moto, il tempo impiegato dalla molecola per coprire la distanza L tra le due pareti opposte è L/v_x . Ma, dato che non ci interessano gli urti

sulla parete opposta, gli urti sulla parete che consideriamo avvengono ad intervalli di tempo doppi del precedente, $\Delta t = 2L/v_x$, per cui il numero ν di urti compiuti per unità di tempo dalla molecola sulla nostra parete vale

$$\nu = \frac{1}{\Delta t} = \frac{v_x}{2L} \quad (27.4)$$

La variazione della quantità di moto dovuta ai rimbalzi di una molecola sulla nostra parete nell'unità di tempo è data dal prodotto delle (27.2) e (27.4), e la forza esercitata sulla parete da una molecola nell'unità di tempo per la (27.3) vale

$$f_x = \nu \cdot \Delta p = \frac{v_x}{2L} \cdot 2m \cdot v_x = \frac{m}{L} \cdot v_x^2 \quad (27.5)$$

La grandezza macroscopica forza totale, F_x , si otterrà, infine, facendo la somma della forza esercitata per unità di tempo da tutte le molecole, ovvero

$$F_x = \frac{f_{1x} + f_{2x} + \dots + f_{Nx}}{N} = \frac{m}{L} \cdot \frac{v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2}{N}$$

Per la definizione di media (27.1) è

$$v_{1x}^2 + v_{2x}^2 + \dots + v_{Nx}^2 = N \cdot \overline{v_x^2}$$

per cui risulta

$$F_x = \frac{m \cdot N}{L} \cdot \overline{v_x^2} \quad (27.6)$$

Ma la pressione è data dalla forza per unità di superficie, cioè

$$p = \frac{F_x}{L^2}$$

e, quindi, si ottiene

$$p = \frac{m \cdot N}{L \cdot L^2} \cdot \overline{v_x^2} = \frac{m \cdot N}{L^3} \cdot \overline{v_x^2} = \frac{m \cdot N}{V} \cdot \overline{v_x^2} \quad (27.7)$$

L'assunzione che il moto delle molecole sia completamente caotico (cioè che tutte le direzioni siano ugualmente probabili) porta a un'ulteriore conseguenza. Il ragionamento che ci ha condotto alla (27.7) può essere applicato a qualsiasi direzione. Oppure, se si preferisce, la direzione x potrebbe essere fissata in modo diverso e arbitrario senza che per questo cambi la fisica; quindi la

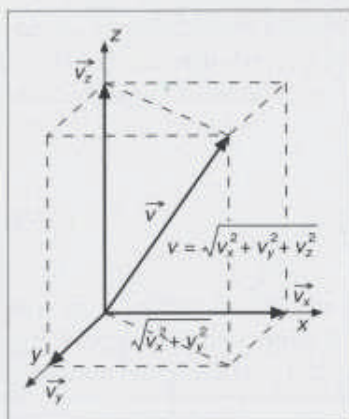


Figura 27.5. Per qualsiasi direzione di \vec{v} si ha $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Ma per l'ipotesi di caos molecolare le velocità delle molecole sono orientate uniformemente in tutte le direzioni, per cui il valore medio della velocità è uguale alla somma dei valori medi delle sue componenti nelle direzioni x , y e z .

perpendicolare alla parete potrebbe avere tre proiezioni x , y , z diverse da zero, per ciascuna delle quali si potrebbe ripetere esattamente il ragionamento precedente.

Al termine $\overline{v_x^2}$ possiamo quindi sostituire indifferentemente $\overline{v_y^2}$ o $\overline{v_z^2}$, per cui devono valere le uguaglianze:

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} \quad (27.8)$$

ma $\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$ (Figura 27.5) e il valore medio di una somma per la (27.1) è uguale alla somma dei valori medi

$$\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = \overline{v^2}$$

Dalla (27.8) si ha infine il risultato

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \cdot \overline{v^2} \quad (27.9)$$

Osserviamo di nuovo che l'aver trascurato le collisioni tra le molecole non influenza le relazioni (27.7)-(27.9). Queste infatti riguardano solo le medie ottenute sommando grandezze come v^2 o v_x^2 relative a tutte le molecole: negli urti elastici tra le molecole l'energia cinetica e le quantità di moto totali si conservano ed i loro valori molecolari si redistribuiscono tra le molecole, lasciando quindi invariati i valori medi.

Il risultato (27.9) è estremamente importante, come avremo modo di vedere meglio nel seguito. Intanto ci consente di riscrivere la (27.7) nella forma

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \overline{v^2}$$

e introducendo il valore medio dell'energia cinetica $\bar{\epsilon}$ di una molecola

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v^2} \quad (27.10)$$

nella forma

$$p \cdot V = \frac{2}{3} N \cdot \bar{\epsilon} \quad (27.11)$$

Se non intervengono fattori esterni a modificare lo stato del gas – in particolare se la sua temperatura non varia – l'energia cinetica media delle molecole non può variare (le collisioni intermolecolari, come si è detto, conservano l'energia cinetica totale); la (27.11) riproduce quindi la legge di Boyle e Mariotte:

$$p \cdot V = \text{cost} \quad (T = \text{cost})$$

Come abbiamo sottolineato, questo risultato discende dall'identificazione fatta nel modello cinetico della pressione del gas con la grandezza media molecolare (media sugli stati microscopici del gas) (27.7), identificazione che risulta giustificata solo a posteriori dalla coerenza dei risultati ottenuti con le conoscenze empiriche.

Energia cinetica media delle molecole e temperatura assoluta

Un passo ulteriore può essere compiuto se si confronta il risultato (27.11) con l'equazione di stato dei gas perfetti

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (27.12)$$

dove R è la costante dei gas, T è la temperatura assoluta ed n è il numero di moli del gas. Presumendo che il nostro modello teorico riproduca non solo la legge di Boyle, ma anche la (27.12), possiamo confrontare questa con la (27.11) nel caso di una mole di gas (in questo caso, si dovrà porre $n = 1$ nella (27.12) e $N = N_A$, cioè il numero di Avogadro, nella (27.11)). Si ricava

$$\frac{2}{3} N_A \cdot \bar{\epsilon} = R \cdot T$$

ossia

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} \cdot \frac{R}{N_A} \cdot T \quad (27.13a)$$

Si è soliti introdurre un'altra costante – non indipendente dalle prime, in quanto espressa in termini di R ed N_A – che gioca nella fisica microscopica un ruolo fondamentale, analogo e parallelo a quello giocato dalla costante dei gas nella termodinamica

$$k = R/N_A \quad (27.14a)$$

chiamata **costante di Boltzmann**: il suo valore si ricava appunto da quelli di R ed N_A , cioè

$$k = \frac{8,3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molecole/mol}} = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{(\text{molecola} \cdot \text{K})} \quad (27.14b)$$

La costante k , in sostanza, è riferita ad una singola molecola del gas, mentre la costante R è riferita ad una mole: per una mole si ha infatti $p \cdot V = R \cdot T$, e dividendo per il numero di molecole si ottiene formalmente (e *solo* formalmente, poiché i parametri termodinamici, che sono macroscopici, non hanno in realtà senso per una molecola!)

$$p \cdot V = \frac{R}{N_A} \cdot T = k \cdot T$$

In sostanza, dunque, per riprodurre l'equazione di stato del gas perfetto (27.12) il modello cinetico deve allora assumere una relazione tra la grandezza macroscopica temperatura assoluta e l'energia cinetica media delle molecole, che riscriviamo

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k \cdot T \quad (27.13b)$$

cioè la **temperatura assoluta del gas risulta proporzionale all'energia cinetica media di ogni molecola**, cioè all'energia del moto di agitazione termica. Si osservi che l'energia cinetica media delle molecole dipende solo dalla temperatura, ma non dalla natura del gas: le molecole di gas diversi alla stessa temperatura (anche in una miscela di gas, come l'aria) possiedono la stessa energia cinetica media. E, dato che l'energia cinetica è proporzionale alla massa delle molecole, ne segue che le molecole con massa maggiore avranno velocità minori (è quanto verificheremo numericamente tra breve). Dalla (27.9) si ricava il **teorema di equipartizione dell'energia**:

$$\frac{1}{2} m \cdot \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m \cdot \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} k \cdot T \quad (27.13c)$$

cioè **ad ogni grado di libertà (ovvero ad ogni possibilità di movimento indipendente) di una molecola di un gas è associata un'energia media $\frac{1}{2} k \cdot T$** .

Dall'ipotesi fatta sulle forze intermolecolari (cioè che siano trascurabili) si ottengono facilmente le altre proprietà termodinamiche del gas ideale: infatti, se non vi è energia di interazione tra le molecole, l'**energia interna** del gas è semplicemente la somma delle energie cinetiche delle molecole, o il prodotto dell'energia cinetica *media* molecolare (27.13b) per il numero N di molecole

$$E_{\text{int}} = N \cdot \bar{\epsilon} = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T \quad (27.15)$$

dove, nell'ultimo passaggio, si è usata la (27.14a) nella forma

$$N \cdot k = n \cdot R$$

Abbiamo così ritrovato il risultato già ottenuto per via termodinamica (U.D. 7). Il calcolo delle altre proprietà termodinamiche presenta aspetti molto interessanti: i risultati per gas monoatomici e biatomici si accordano perfettamente con la termodinamica, ma paradossalmente sollevarono una delle più grosse difficoltà della meccanica statistica. Rimandiamo al § L27.2 l'ulteriore discussione sulle proprietà termodinamiche del gas ideale.

Fin'ora in base al modello teorico abbiamo solo ritrovato ed interpretato su base cinetico-molecolare risultati termodinamici già noti empiricamente.

Ma la potenzialità del modello si dispiega quando la sua ulteriore elaborazione matematica consente di ricavare risultati nuovi, che

2. A rigore questa identificazione è errata: dalla definizione di media (27.1) si vede che \bar{v}^2 è una somma di velocità al quadrato, mentre \bar{v}^2 è il quadrato di una somma di velocità. Consideriamo ad esempio due soli valori $v_1 = 2$ e $v_2 = 3$: allora $\bar{v}^2 = \frac{4+9}{2} = 6,5$ mentre

$$\bar{v}^2 = \left(\frac{2+3}{2}\right)^2 = 6,25. \text{ In effetti si}$$

dimostra che nel caso della distribuzione all'equilibrio delle molecole i due valori non differiscono molto, ma la differenza di principio è importante. L'identificazione sarebbe corretta solo nell'ipotesi che tutte le molecole abbiano la stessa velocità (come infatti Clausius aveva assunto inizialmente): questo però non può essere vero, perché le velocità delle singole molecole variano e si redistribuiscono negli urti reciproci. In realtà però i due valori per le molecole di un gas in equilibrio termodinamico differiscono di molto poco,

possano venire verificati sperimentalmente: se le predizioni saranno verificate (in tutto o in parte) allora il modello potrà considerarsi valido, altrimenti esso dovrà essere rigettato, o in parte modificato. In ognuno dei due casi, tuttavia, il modello consente in genere progressi interessanti, suggerendo relazioni o proprietà che difficilmente si sarebbero potute sospettare per via puramente empirica. Vediamo in primo luogo come l'applicazione del modello consenti di incominciare a determinare i parametri molecolari.

Prime determinazioni di parametri molecolari

Nessuna grandezza molecolare era ovviamente nota a quel tempo. Ma nella (27.7b) la quantità $m \cdot N$ è la massa totale del gas, per cui si può ricavare la velocità quadratica media

$$\bar{v}^2 = 3p \cdot V/M = 3R \cdot T/M \quad (27.16)$$

in termini di altre grandezze misurabili.

Clausius nel 1857, nell'ipotesi semplificativa² che $\bar{v}^2 = \bar{v}^2$, calcolò le seguenti velocità medie per le molecole:

ossigeno	461 m/s	
azoto	492 m/s	(27.17)
idrogeno	1844 m/s	

Esempio 27.1

IL PROBLEMA Calcolare la velocità media delle molecole di idrogeno gassoso in condizioni normali (sebbene l'idrogeno sia composto di molecole biatomiche, lo si può considerare, ai fini di questo calcolo, come un gas monoatomico di peso molecolare 2).

LA SOLUZIONE Una mole di gas (perfetto) in condizioni normali occupa un volume di $22,4 \text{ l} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$. Una mole di idrogeno è $2 \text{ g} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$. La pressione di 1 atm vale nel S.I. ($\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \text{ g/cm}^3$)

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm Hg} = \rho \cdot g \cdot h = 0,76 \text{ m} \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3 \cdot 9,8 \text{ m/s}^2 = 1,0 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Dalla (27.16) si ottiene quindi

$$\bar{v} = \sqrt{3 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} / (2 \cdot 10^{-3})} \cong \sqrt{3,4 \cdot 10^6} \cong 1,8 \cdot 10^3 \text{ m/s} \quad (27.18)$$

Oggi siamo abituati a velocità molto elevate, ma alla fine del secolo scorso le velocità (27.18) potevano apparire inverosimili. Risultava più naturale per molti, che pure accettavano il concetto del calore come energia, concepire gli atomi in modo diverso, come vibrazioni o come vortici, aggirando le difficoltà concettuali sollevate dal movimento caotico previsto dalla teoria cinetica. Vennero anzi sollevate obiezioni al modello cinetico dei gas: se le velocità delle molecole fossero veramente così elevate, si obiettava, il fumo di una sigaretta, o l'aria calda nei pressi di una stufa, corrispondente semplicemente ad un'energia cinetica maggiore delle molecole, dovrebbero arrivare quasi istantaneamente in tutta la stanza, anche a prescindere dalle correnti convettive.

Il ruolo degli urti tra le molecole

A queste obiezioni rispose per primo lo stesso Clausius nel 1858, introducendo un concetto che è poi risultato fondamentale per tutta la teoria cinetica della materia. Se ci limitiamo al calcolo della pressione, gli urti tra le molecole non modificano le grandezze medie in gioco. Ma quando si considerano i processi di diffusione e di conduzione termica, invece, proprio gli urti tra le molecole giocano un ruolo fondamentale. Infatti, se anche i valori dei moduli delle velocità molecolari sono in media quelli calcolati, le molecole non percorrono in linea retta distanze uguali, poiché urtano altre molecole e descrivono perciò movimenti a zig zag (Figura 27.6): il loro spostamento netto in una data direzione risulta dunque minore della distanza complessiva nelle varie direzioni che esse percorrono nello stesso tempo. Clausius introdusse così il concetto di **cammino libero medio**: se la distanza percorsa in linea retta dalle molecole tra un urto e l'altro varia ogni volta, si può calcolare il valore medio di tale distanza. Il nuovo concetto poneva comunque un problema ulteriore di coerenza del modello atomico molecolare per l'interpretazione dei processi termodinamici. Risulta infatti evidente che la distanza percorsa da una molecola senza urtare le altre dipende dalla densità delle molecole che la circondano (Figura 27.7), cioè dal numero di molecole per unità di volume, e dalle loro dimensioni (Figura 27.8). Ma queste caratteristiche delle molecole non erano affatto note a quel tempo, quando il concetto stesso di molecola era appena stato introdotto ed aveva ancora una portata prevalentemente speculativa: prevaleva però nella nuova generazione degli scienziati la consa-

Figura 27.6. Il movimento a zig-zag delle molecole.

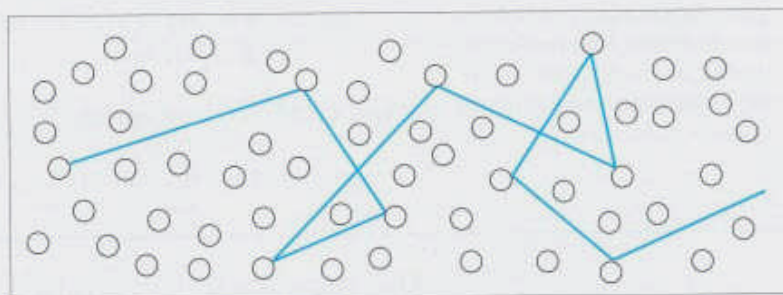


Figura 27.7. La distanza percorsa da una molecola senza urtare le altre che la circondano (ovvero il cammino libero medio) è inversamente proporzionale alla densità stessa delle molecole presenti, cioè al numero di molecole per unità di volume.

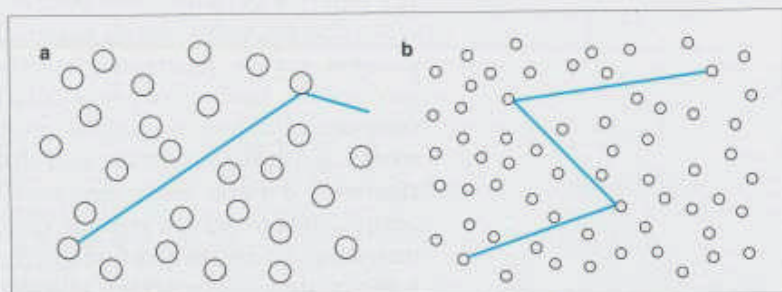
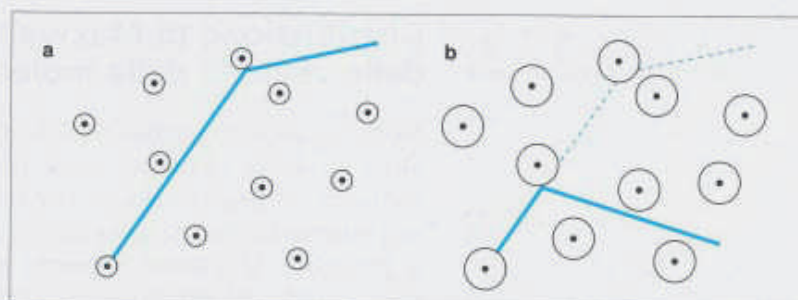


Figura 27.8. Il cammino libero medio, se il numero delle molecole per unità di volume e la loro posizione relativa nello spazio non cambiano, è inversamente proporzionale alle dimensioni delle stesse.



pevolezza che il modello, pur trattando di entità non osservabili, aveva una grande potenza predittiva, pur di poterlo precisare quantitativamente in modo coerente. Il concetto di libero cammino medio, espresso appunto in termini della densità delle molecole e delle loro dimensioni, venne anzi utilizzato per calcolare esplicitamente dalla teoria cinetica i processi di diffusione e di conduzione termica e, dal confronto delle espressioni così calcolate con i valori sperimentali, si dedussero negli anni '60 del secolo scorso i primi valori sperimentali delle dimensioni delle molecole e del numero di Avogadro.

Il primo tentativo in questa direzione fu fatto da Maxwell, il quale, effettuando degli esperimenti con gli urti delle molecole d'aria alla temperatura di 60 °C, aveva stimato il loro libero cammino medio e aveva ottenuto per il numero di urti subiti da ogni particella il valore di 8 077 200 000 di collisioni al secondo. Un secondo tentativo, effettuato ricorrendo alla mutua diffusione di un gas, aveva dato risultati molto simili. Nel 1866 J.J. Loschmidt ottenne per le dimensioni relative delle molecole dei gas, partendo da considerazioni sul libero cammino medio, il valore abbastanza attendibile di 10^{-7} cm. A questa misurazione ne succedettero altre, più o meno precise, a opera di Stoney, Thomson e dello stesso Loschmidt. Finché nel 1873 Maxwell, in seguito ad una serie di riconsiderazioni sui dati esistenti, e sottolineando che «...si procede per passi successivi su un terreno molto insidioso» (J. Maxwell, *Nature*, vol. VIII, 1873; Collect. Pap. 1890, vol. 2, pag. 343), ottenne i risultati indicati nella Tabella 27.1.

Tabella 27.1. Parametri atomici

	Valori \approx 1865	Valori attualmente accettati
Diametro delle molecole		$5 \cdot 10^{-10}$ m
- idrogeno	$5,8 \cdot 10^{-10}$ m	
- ossigeno	$7,6 \cdot 10^{-10}$ m	
- ossido di carbonio	$8,3 \cdot 10^{-10}$ m	
- acido carbonico	$9,3 \cdot 10^{-10}$ m	
Massa della molecola d'idrogeno	$4,6 \cdot 10^{-24}$ g	$3,4 \cdot 10^{-24}$
Numero di molecole in 1 cm^3 (a 0 °C e 760 mm di pressione)	$1,9 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{19}$

27.3. Distribuzione di Maxwell delle velocità delle molecole

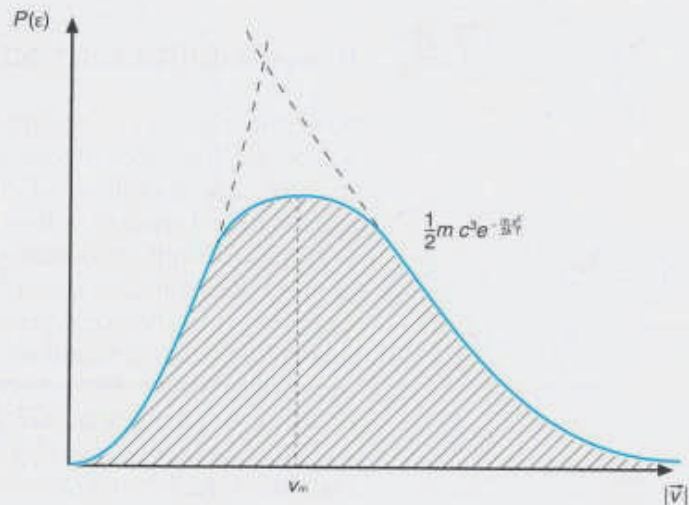
Nella memoria scientifica pubblicata da Maxwell nel 1860 vi era un altro risultato di importanza fondamentale per la meccanica statistica e la fisica moderna. Nel 1857 Clausius aveva trascurato gli urti intermolecolari ed assegnato in sostanza la stessa velocità a tutte le molecole. Ma, come abbiamo già detto, gli urti elastici – pur conservando i valori complessivi dell'impulso e dell'energia cinetica – modificano e redistribuiscono i valori delle velocità. È quindi impossibile che le molecole possiedano tutte la stessa velocità (abbiamo già accennato ad alcune conseguenze fisiche). Maxwell si chiese allora come fossero distribuiti i valori delle velocità molecolari e ricavò per esse quella che è ora nota come la distribuzione delle velocità di Maxwell. Sottolineiamo come ancora una volta venga schematizzato in termini *continui* un fenomeno che in realtà è *discreto*: le molecole sono infatti in numero finito, per quanto grande, e pertanto potranno concretamente assumere una successione discreta di velocità. Invece il sistema viene rappresentato mediante una funzione continua delle velocità delle molecole che fornisce il numero medio delle molecole la cui velocità è compresa in un certo intervallo molto piccolo. Se il sistema è in equilibrio termodinamico, c'è da aspettarsi che il numero delle molecole che possiedono un certo valore della velocità sia indipendente dalla direzione spaziale: altrimenti si creerebbero spontaneamente disuniformità, in contrasto con i requisiti del secondo principio della termodinamica. Ciò significa che il numero di molecole che possiedono un certo valore della velocità (in un piccolo intervallo) dipende solo dal modulo della velocità. Definiamo allora la funzione di distribuzione delle velocità $f(v)$, tale che $f(v) \cdot \Delta v$ rappresenti la frazione delle molecole che hanno il modulo della velocità compreso tra v e $v + \Delta v$.

È opportuno osservare che l'idea stessa che la velocità delle molecole, che in conseguenza degli urti cambiano in ogni istante, siano distribuite in media secondo una legge matematica ben definita, denota il salto qualitativo nel modo di considerare e di utilizzare il modello cinetico per trarre conseguenze quantitative. Il modo, peraltro semplice, in cui Maxwell determinò la forma dell'espressione all'equilibrio termodinamico, mostrando esplicitamente che essa dipende solo dal modulo della velocità, è sviluppato nel § L27.4. L'espressione della funzione di distribuzione di equilibrio, chiamata da allora **distribuzione di Maxwell delle velocità** (in modulo) delle molecole, è

$$f(v) = C^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1/2 m v^2}{k \cdot T}} = C^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{E_{cin}}{k \cdot T}} \quad (27.19)$$

La costante di normalizzazione è indicata con C^3 per omogeneità col risultato del calcolo di Maxwell riportato nel Quaderno di Lavoro: essa dipende dal numero totale N delle molecole (il calcolo mostra anche una dipendenza dalla temperatura assoluta e dalla massa delle

Figura 27.9. Curva rappresentativa della probabilità dei possibili valori di energia cinetica in funzione del modulo della velocità. La probabilità presenta un massimo in corrispondenza di una certa velocità v_m , poi decresce esponenzialmente a zero (cioè velocità $v \gg v_m$ sono poco probabili).



molecole). La caratteristica più importante di questa distribuzione sta nella dipendenza dell'esponenziale dal quadrato della velocità, o meglio dall'energia cinetica ε_{cin} delle molecole e dall'inverso della temperatura assoluta (k è la costante di Boltzmann): ricordiamo che la funzione esponenziale è, tra le funzioni elementari, quella che varia più velocemente al variare delle variabili indipendenti. Se riportiamo l'andamento di questa distribuzione in funzione del modulo della velocità v , otteniamo il grafico di Figura 27.9, per un valore fissato dell'unico parametro che rimane, cioè la temperatura T . Si osservi che l'andamento dell'esponenziale decrescente è modulato dal termine v^2 , che corrisponde a una parabola: per velocità molto piccole l'esponenziale tende a 1 (infatti $e^0 = 1$) e prevale quindi l'andamento parabolico, mentre per valori grandi l'esponenziale tende a zero con una rapidità che schiaccia qualsiasi potenza della variabile. La curva si chiama «maxwelliana»; l'area tratteggiata sotto di essa rappresenta la probabilità totale e deve quindi essere 1. Per determinare la forma della curva al variare della temperatura basta osservare che T compare al denominatore dell'esponente: al crescere di T quindi l'esponente è in modulo minore e quindi la discesa dell'esponenziale è meno ripida (Figura 27.10). Questo andamento è logico, perché al crescere di T aumenta l'energia cinetica media delle molecole, e quindi la probabilità maggiore deve spostarsi verso velocità crescenti (il valore della probabilità massima però si abbassa perché la probabilità totale, cioè l'area sotto la curva, deve rimanere uguale ad 1).

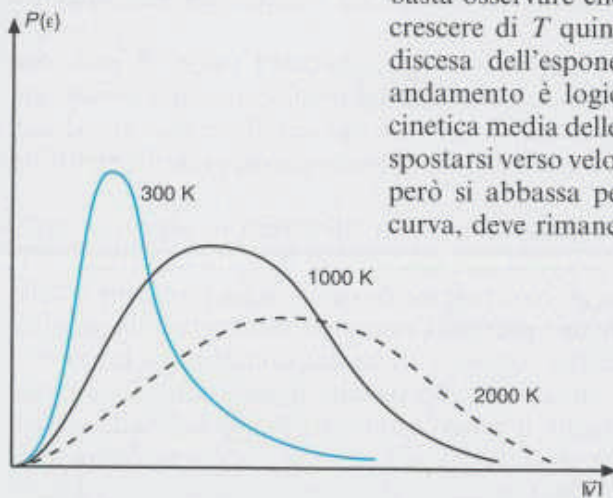


Figura 27.10. All'aumentare della temperatura aumenta anche l'energia cinetica e, quindi, la probabilità maggiore si sposta verso valori di velocità crescenti: le velocità piccole sono meno probabili, quelle alte sono più probabili.

27.4. Irreversibilità termodinamica e probabilità

Abbiamo riportato i risultati più elementari della teoria cinetica e abbiamo discusso il suo ruolo di modello della realtà, attraverso le verifiche e le modificazioni che si rendono via via necessarie. Ma soprattutto ad opera di Boltzmann si ebbero altri sviluppi decisivi: egli si propose di trattare lo stato più generale di un gas rarefatto, anche lontano dall'equilibrio e con forti disuniformità spaziali (1872).

Quando si osservano le proprietà termodinamiche di un sistema macroscopico si determinano i valori di grandezze come la temperatura o la pressione. Quando ci si propone di ricostruire il significato di queste grandezze in termini della struttura molecolare del sistema, è chiaro che le molecole non vengono osservate o trattate come in meccanica. Là infatti era necessario conoscere esattamente posizione e velocità di tutte le molecole per calcolare (almeno in linea di principio) l'evoluzione dello stato del sistema. Ora è evidente che da un lato è del tutto impossibile determinare posizione e velocità di qualcosa come 10^{23} particelle e dall'altro, fortunatamente, questa conoscenza non appare necessaria per studiare il comportamento termodinamico del sistema macroscopico. Il grande passo che compì Boltzmann fu di mostrare che lo stato termodinamico del gas si ottiene per mezzo di una descrizione macroscopica in cui è sufficiente specificare il numero di molecole che hanno posizione e velocità comprese in intervalli piccoli ma finiti; in realtà lo stesso Boltzmann si rese ben conto nelle discussioni che seguirono che non si tratta neppure del numero «esatto» di molecole contenute in questi intervalli: le molecole si muovono disordinatamente e quello che conta è il numero «medio» contenuto in questi intervalli. Si deve aggiungere anche che non si tratta dell'operazione fisica che si fa osservando il gas, perché in realtà non si osservano mai neppure gruppi di molecole: si tratta appunto del «modello cinetico» nel quale le proprietà termodinamiche empiriche si fanno corrispondere a questi numeri medi di molecole, poiché attraverso questa descrizione concettuale è possibile la trattazione matematica che appunto Boltzmann sviluppò.

Possiamo dunque pensare di rappresentare i valori di posizione e velocità di ogni molecole in un diagramma cartesiano xv : ad ogni punto corrisponde una valore per ognuna delle due grandezze, e quindi in ogni istante ad ogni molecola corrisponde un punto sul diagramma.

Come abbiamo accennato sopra ci riferiremo in seguito a *celle*, o piccole suddivisioni, in tale spazio: non si tratta dunque di celle fisiche, ma di un piccolo insieme di valori della posizione e della velocità. Dire che una particella «occupa» una certa cella significa che ha una posizione compresa in un dato intervallo e la velocità compresa in un altro intervallo (poiché le particelle si muovono nello spazio in realtà il punto non corrisponde solo alla coppia di valori x e v ma ai sei valori x, y, z, v_x, v_y, v_z , che in figura indichiamo con $\{\vec{r}\}$ e $\{\vec{v}\}$).

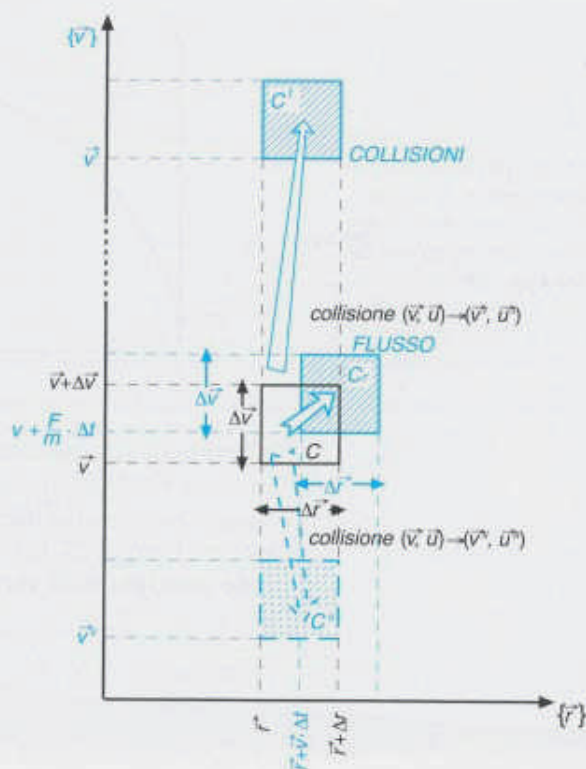
Figura 27.11. L'equazione di Boltzmann.

Lo stato di un gas composto da N molecole è caratterizzato dai valori della posizione $\vec{r} = (x, y, z)$ e della velocità $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$ di ognuna: si tratta di N punti in uno spazio astratto a 6 dimensioni che noi rappresentiamo pensando che ogni asse cartesiano $\{\vec{r}\}$, $\{\vec{v}\}$ ne raggruppi tre. Una cella è il volumetto contenuto tra \vec{r} e $\vec{r} + \Delta\vec{r}$ e \vec{v} e $\vec{v} + \Delta\vec{v}$. Consideriamo due diversi processi.

Le molecole contenute all'istante t in una cella C sono dotate di velocità \vec{v} e possono essere soggette a forze esterne \vec{F} , cioè ad un'accelerazione \vec{F}/m : la loro posizione e la loro velocità quindi variano, ed esse sono soggette ad un flusso naturale, che nell'intervallo di tempo Δt le porta dal punto $\{\vec{r}, \vec{v}\}$, cioè dalla cella C , al punto $\{\vec{r} + \vec{v} \cdot \Delta t, \vec{v} + \vec{F}/m \cdot \Delta t\}$, cioè alla cella C_r .

Questa destinazione « naturale » tuttavia subisce dei cambiamenti per il secondo ordine di cause: nello stesso intervallo di tempo Δt , alcune delle molecole subiranno infatti delle collisioni con altre molecole vicine (quindi con coordinate nello stesso intervallo $\Delta\vec{r}$), ma con velocità diverse. Se una molecola con velocità \vec{v} urta una molecola con velocità \vec{u} , dopo l'urto le due molecole avranno velocità \vec{v}' e \vec{u}' , per cui la molecola dalla cella C che abbiamo scelto viene « sbattuta » in una cella C' molto lontana da quella C_r nella quale l'avrebbe portata il flusso. Poiché il numero di molecole è molto grande, gli urti saranno numerosi: ne è indicato un secondo con molecole con velocità \vec{w} , dopo il quale la molecola acquista velocità \vec{v}'' e finisce quindi in un'altra cella C'' . Ma allo stesso tempo vi sono delle molecole che non si troverebbero nella cella C_r , però vi vengono « sbattute » dalle collisioni: non li indichiamo in figura per non renderla troppo confusa.

L'equazione di Boltzmann consiste in sintesi nella scrittura formale del bilancio delle molecole che nel tempo Δt escono ed entrano nella generica cella C .



Lo stato termodinamico

Lo stato termodinamico del gas viene dunque specificato assegnando il numero medio di molecole contenute in ogni « cella » di dimensioni

$$\Delta V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z \cdot \Delta v_x \cdot \Delta v_y \cdot \Delta v_z \quad (27.20)$$

da cui infatti si calcolano le grandezze termodinamiche come valori medi. Le molecole si spostano da una cella ad altre perché al passare del tempo cambiano le loro posizioni e velocità sia per il loro moto, sia a causa delle loro collisioni. La considerazione di questi due effetti consente di scrivere l'equazione di Boltzmann (Figura 27.11) che specifica appunto l'evoluzione della distribuzione delle molecole nelle celle, una volta che sia nota questa distribuzione ad un istante iniziale.

Tra le conseguenze tratte da questa equazione, una riveste una particolare importanza. L'equazione di Boltzmann, per la sua stessa struttura e senza bisogno di risolverla esplicitamente (cosa pressoché impossibile in termini esatti) mostra infatti un caratteristico comportamento irreversibile: se il gas si trova inizialmente in uno stato lontano dall'equilibrio termodinamico, segue dall'equazione che esso evolve verso lo stato di equilibrio corrispondente alla distribuzione di Maxwell spazialmente uniforme e non in senso inverso.

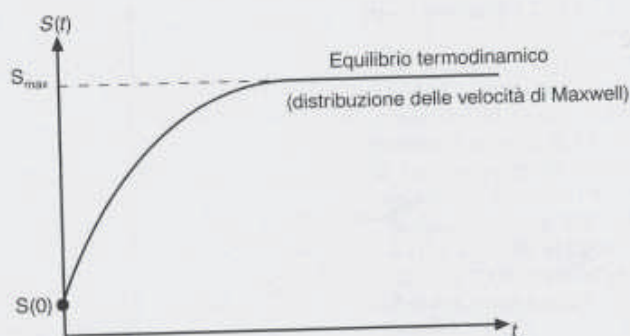


Figura 27.12. Un gas evolve verso lo stato di equilibrio termodinamico corrispondente alla distribuzione di Maxwell. I dati ottenuti con l'equazione di Boltzmann rendono perfettamente conto di questo andamento, nonché dell'aumento dell'entropia nel tempo a causa delle collisioni tra le molecole.

Boltzmann identificò anche la grandezza media corrispondente all'entropia S del gas e mostrò che, grazie all'equazione, il suo valore al passare del tempo aumenta sempre per effetto delle collisioni tra le molecole (Figura 27.12): la sua conclusione riproduceva così il **secondo principio della termodinamica**

$$\frac{\Delta S}{\Delta t} \geq 0 \quad (27.21)$$

Era la prima volta che il secondo principio riceveva un'interpretazione teorica, con la possibilità di eseguirne un calcolo in funzione della distribuzione delle molecole. Per Boltzmann questo non era che l'inizio di un programma, che si sarebbe generalizzato a sistemi fisici più complessi.

Ma gli oppositori di questo approccio, già agguerriti, misero in rilievo alcuni paradossi che questa trattazione sollevava. Il moto delle molecole viene infatti trattato secondo le leggi della meccanica: ma in un sistema meccanico il moto inverso dei componenti è altrettanto possibile del moto diretto. In altre parole, un sistema meccanico è reversibile, contrariamente ad uno termodinamico: poiché le equazioni del moto non pongono nessuna restrizione sullo stato iniziale, basta ad un certo istante dell'evoluzione del sistema rovesciare simultaneamente le velocità di tutti i componenti ed essi ripercorreranno in senso inverso le stesse traiettorie percorse per arrivare a quello stato. Si noti il presupposto meccanicistico alla base di questa obiezione: la teoria cinetica venne interpretata come una teoria meccanica e pertanto lo stato costruito rovesciando le velocità delle molecole venne considerato uno stato alla stregua degli altri. Per ogni evoluzione irreversibile mostrata dall'equazione si otterrebbe l'evoluzione inversa rovesciando le velocità delle molecole e l'irreversibilità diverrebbe quindi un'illusione. Questo argomento divenne un motivo per rifiutare in blocco il modello cinetico basato su entità non osservabili.

È opportuno sottolineare che le posizioni che si opponevano alle nuove idee non erano prive di fondamento e si rifacevano anzi ad elaborazioni filosofiche autorevoli e profonde, come il cosiddetto empirismo critico di Ernst Mach, le cui idee ebbero una grande influenza sull'atteggiamento metodologico di Einstein.

Nel 1877 Boltzmann rispose prontamente alle critiche con un argomento che si sarebbe poi rivelato fondamentale per tutta l'interpretazione microscopica della struttura della materia. Egli si rese conto immediatamente che gli stati termodinamici, a differenza di quelli meccanici, non si possono considerare tutti alla stessa stregua. Anche se nelle collisioni le molecole si comportano come palle da biliardo, non si può pensare di trattarle sotto ogni aspetto alla stregua di queste ultime. Le molecole sono in numero enorme e non sono osservabili: non si può quindi pensare di manipolarle una ad una, mentre si può controllare e modificarne solo lo **stato termodinamico** (o *macroscopico*). Diviene essenziale allora distinguere quest'ultimo dagli **stati dinamici** (o *microscopici*) delle molecole: uno stato termodinamico è compatibile con un numero estremamente grande di stati dinamici diversi, e non abbiamo nessun modo di sapere quale di essi si presenti a un certo istante, o durante l'evoluzione dello stato termodinamico, o in più campioni identici dello stesso gas. D'altra parte, gli stati che portano all'evoluzione inversa, con le velocità delle molecole rovesciate, si presentano come molto artificiosi: se pensassimo di «buttare» a caso le molecole nel recipiente, non potendole controllare una ad una, è difficile immaginare che possano assumere uno di questi stati.

Boltzmann introdusse allora il concetto di **probabilità** degli stati. Se da un lato la meccanica non pone nessuna condizione sugli stati dinamici, esiste, allora, lo spazio per fare un'ipotesi su di essi e, come nel calcolo delle probabilità si assume che le facce di un dado o di una moneta non siano truccate, *l'ipotesi più naturale è che tutti gli stati microscopici siano ugualmente possibili* (**postulato di equiprobabilità a priori degli stati microscopici**). Dall'altro lato, invece, se un determinato stato termodinamico è compatibile con un numero maggiore di stati microscopici, è plausibile pensare che esso abbia maggiore probabilità di realizzarsi.

Chiariamo questo concetto con un esempio pratico. Consideriamo un sistema composto da due dadi di due colori diversi (per renderli distinguibili) chiusi in una scatola trasparente. Gli stati microscopici corrispondono ai singoli valori letti ad un dato istante sulle due facce; due esempi di stati microscopici possono essere quindi (2, 3) o (6, 6); poiché sappiamo che tutte le facce dei due dadi hanno la stessa probabilità di uscire, gli stati microscopici sono tutti ugualmente probabili. Gli stati macroscopici, invece, corrispondono al valore complessivo, nei casi precedenti 5 e 12, e quindi uno stato macroscopico può essere compatibile con più di uno stato microscopico (Tabella 27.2).

Dunque, anche se in un solo lancio di due dadi tutte le facce hanno la stessa probabilità di uscire, in molti lanci uscirà più frequentemente la somma 6 che non la somma 2 perché la prima può essere ottenuta con un numero maggiore di combinazioni ugualmente possibili. Gli stati macroscopici non sono cioè tutti ugualmente probabili.

Così Boltzmann definì la probabilità di uno stato macroscopico come il numero di stati microscopici diversi compatibili: se consideriamo un insieme di sfere rigide,

Tabella 27.2. Corrispondenza tra stati macroscopici e stati microscopici nel lancio di due dadi

Macroscato	Microstati	Numero di microstati
2	(1, 1)	1
3	(1, 2);(2, 1)	2
4	(1, 3); (2, 2); (3, 1)	3
5	(1, 4); (2, 3); (3, 2); (4, 1)	4
6	(1, 5); (2, 4); (3, 3); (4, 2); (5, 1)	5
7	(1, 6); (2, 5); (3, 4); (4, 3); (5, 2); (6, 1)	6
8	(2, 6); (3, 5); (4, 4); (5, 3); (6, 2)	5
9	(3, 6); (4, 5); (5, 4); (6, 3)	4
10	(4, 6); (5, 5); (6, 4)	3
11	(5, 6); (6, 5)	2
12	(6, 6)	1

...non è possibile dare una dimostrazione che dopo un certo tempo t le molecole devono essere necessariamente mescolate uniformemente, qualunque sia la distribuzione iniziale degli stati. Infatti questa è una conseguenza della teoria della probabilità, perché qualsiasi distribuzione non uniforme degli stati, per quanto improbabile possa essere, non è tuttavia assolutamente impossibile. In realtà è chiaro che qualunque distribuzione individuale uniforme che potrebbe formarsi dopo un certo tempo da qualche stato iniziale particolare è altrettanto improbabile di una distribuzione individuale non uniforme. Proprio come al gioco del lotto, qualunque insieme individuale di 5 numeri è altrettanto improbabile dell'insieme 1, 2, 3, 4, 5. È solo perché ci sono molte più distribuzioni non uniformi di quante siano quelle uniformi che la distribuzione degli stati diventerà uniforme nel corso del tempo. [BOLTZMANN, 1877]

Calcolando il numero di stati microscopici, Boltzmann mostrò che effettivamente **lo stato di equilibrio, cioè la distribuzione di Maxwell (27.19), è lo stato più probabile del sistema e che quindi l'evoluzione termodinamica irreversibile si interpreta come l'evoluzione verso stati sempre più probabili.**

27.5. L'entropia e la distribuzione più probabile

Come si esegue il calcolo del numero di stati microscopici diversi compatibili con un dato stato macroscopico? In primo luogo si esegue un calcolo generale, supponendo semplicemente di disporre ogni molecola in ogni stato possibile e scambiandola, poi, con le altre. In tal modo è possibile identificare la probabilità di ogni stato macroscopico, che collegheremo all'entropia del sistema. A questo

punto calcoleremo il massimo dell'entropia, che fornisce la distribuzione delle molecole all'equilibrio.

Nella descrizione continua del sistema che abbiamo supposto di poter fare, le molecole possono assumere tutti i valori di posizione e di velocità (stato microscopico) compatibili con le condizioni termodinamiche in cui si trova il sistema (stato macroscopico). Per semplicità supporremo che si conosca, oltre al volume V e al numero N di molecole, l'energia interna E_{int} e che il sistema sia isolato.

Abbiamo detto che il passaggio alla scala termodinamica si fa suddividendo i valori possibili di posizione e velocità (cioè lo spazio delle fasi) in K celle di dimensioni finite (27.20) ed assegnando i numeri medi n_i di molecole contenute ad ogni istante in ciascuna cella (n_1 molecole nella cella 1, n_2 nella cella 2 ..., n_K nella cella K). Le condizioni termodinamiche pongono delle restrizioni sui numeri n_i : la loro somma su tutte le celle deve essere il numero totale di molecole

$$\sum_{i=1}^K n_i = N \quad (27.23)$$

e se ε_i è l'energia delle molecole nella cella i -esima, l'energia totale delle molecole deve essere l'energia interna

$$\sum_{i=1}^K n_i \cdot \varepsilon_i = E_{\text{int}} \quad (27.24)$$

Probabilità di uno stato macroscopico

Calcoliamo dunque il numero di configurazioni distinte delle molecole che rispetti le sole condizioni (27.23) e (27.24), che per definizione assumiamo come proporzionale alla probabilità dello stato termodinamico. Ogni molecola assegnata ad una cella può stare in tutti i suoi punti e quindi ha a disposizione un numero di stati dinamici pari al volume (27.20) della cella: ogni disposizione delle molecole nelle celle (cioè ogni assegnazione dei numeri n_i) corrisponde quindi a $(\Delta V)^{n_1} \cdot (\Delta V)^{n_2} \cdot \dots \cdot (\Delta V)^{n_K} = (\Delta V)^N$ stati microscopici possibili del gas. Ma, dato che non siamo in grado di distinguere le molecole tra di loro, per eseguire tutti gli scambi ragioniamo come segue.

Cominciamo a contare il numero W_1 di modi diversi in cui possiamo scegliere le n_1 molecole della prima cella, poi il numero W_2 delle n_2 della seconda, e così via. La prima molecola può essere scelta in N modi, la seconda in $N - 1$ tra le rimanenti, la terza in $N - 2$, ..., la n_1 -esima tra le $N - (n_1 - 1)$ rimanenti, cosicché il numero complessivo di scelte è³

3. $n!$, n fattoriale, è definito come

$$n! = n \cdot (n - 1) \cdot (n - 2) \dots \cdot 1$$

$$N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2) \cdot \dots \cdot (N - n_1 + 1) = \frac{N!}{(N - n_1)!}$$

Così però abbiamo scelto le molecole in una data sequenza: poiché ogni sequenza diversa delle stesse n_1 molecole è equivalente, il numero W_1 di scelte realmente distinte (stati microscopici diversi) si ottiene dividendo per le $n_1!$ permutazioni delle molecole tra loro

$$W_1 = \frac{N!}{(N - n_1)! \cdot n_1!} \quad (27.25)$$

Rimangono ora $N - n_1$ molecole tra le quali scegliere le n_2 da porre nella seconda cella. La prima può dunque essere scelta in $N - n_1$ modi distinti, la seconda in $N - n_1 - 1$..., la n_2 -esima in $N - n_1 - (n_2 - 1)$; dividendo per le $n_2!$ permutazioni tra le molecole scelte si ottiene il numero W_2 di scelte distinte

$$W_2 = \frac{(N - n_1)!}{(N - n_1)! \cdot n_2!} \quad (27.26)$$

e così via per le altre celle, finché per l'ultima rimangono proprio $N - n_1 - n_2 - \dots - n_k - 1$ molecole e le scelte sono (poiché $0! = 1$)

$$W_k = \frac{(N - n_1 - n_2 - \dots - n_k - 1)!}{n_k!} \quad (27.27)$$

Il numero totale W di microstati distinti è il prodotto di tutte le scelte (27.25)-(27.27) per il numero di stati diversi ΔV^N corrispondente a ciascuna di esse: semplificando ogni denominatore con il numeratore successivo si ottiene

$$W = W_1 \cdot W_2 \cdot \dots \cdot W_k = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!} \cdot \Delta V^N \quad (27.28)$$

Se consideriamo tutti i microstati ugualmente probabili, la grandezza W , che esprime in numero di microstati corrispondenti ad uno stato macroscopico, è quindi proporzionale alla probabilità dello stato macroscopico, ma per brevità ci si riferisce direttamente ad essa come alla probabilità.

L'entropia

Bisogna ora identificare le grandezze termodinamiche: come abbiamo già detto, in una teoria basata su entità microscopiche non osservabili non vi sono ricette per fare questo e si devono fare delle assunzioni, ovviamente ragionevoli, ma giustificate solo a posteriori dai risultati che ne derivano. Boltzmann definì l'entropia del gas come il logaritmo naturale della probabilità (27.28) dello stato macroscopico moltiplicato per la costante di Boltzmann (27.14a)

$$S = k \cdot \ln W + \text{cost} \quad (27.29)$$

a meno, ovviamente, di una costante additiva arbitraria⁴. Questa definizione comporta che l'entropia aumenti con la probabilità W dello stato, ed è quindi compatibile con l'interpretazione che il sistema evolve spontaneamente verso stati più probabili. Dalla (27.28), inglobando i termini che dipendono da N nella costante additiva, si ottiene (ricordando che il logaritmo di un prodotto è uguale alla somma dei logaritmi)

$$S = -k \cdot \ln(n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_k!) + \text{cost} = -k \cdot \sum_{i=1}^k \ln n_i! + \text{cost} \quad (27.30)$$

Come abbiamo detto in precedenza, i numeri n_i sono molto grandi: si dimostra che per n molto grande $n!$ si può approssimare con n^n (approssimazione di Stirling, § L27.5), per cui si ha

$$S = -k \cdot \sum_{i=1}^k (n_i \cdot \ln n_i) + \text{cost} \quad (27.31)$$

Le espressioni (27.29), (27.30) hanno costituito pietre miliari nello sviluppo della fisica moderna.

Lo stato più probabile

Abbiamo determinato la probabilità di uno stato termodinamico in funzione dei numeri di occupazione n_i delle celle; vogliamo ora determinare quale stato sia più probabile, cioè a quale configurazione (spaziale e nella distribuzione delle velocità) corrisponda il valore massimo di W . Si noti che poiché il logaritmo è una funzione monotona del suo argomento a tale valore massimo corrisponderà anche il valore massimo di S .

Non entriamo nei dettagli del procedimento, che richiede alcuni strumenti matematici avanzati, ma indichiamo alcuni aspetti qualitativi di cui bisogna tenere conto.

Il problema consiste nel determinare un insieme di valori (n_1, n_2, \dots, n_k) che renda massimo W e che contemporaneamente soddisfi due condizioni fisiche (vincoli):

- il numero delle molecole deve rimanere costante (27.23);
- l'energia totale del sistema deve rimanere costante (27.24).

L'imposizione di queste tre condizioni (valore massimo per W più i due vincoli) fornisce la configurazione più probabile per i numeri di occupazione delle celle (indicata con n_{i0}):

$$n_{i0} = e^{-1 - \alpha - \beta \cdot \epsilon_i} = C^3 \cdot e^{-\beta \cdot \epsilon_i} \quad (27.32)$$

4. È importante osservare l'origine della costante additiva dell'entropia nella (27.29) e seguenti, e soprattutto della sua arbitrarietà. Infatti, dalla (27.28) risulta evidente che in questa costante compare il numero N di particelle, ma soprattutto compare anche il volume ΔV delle celle (27.20). In realtà non vi è nessun criterio di fondo che possa fissare la «grana» della descrizione statistica che corrisponde alla trattazione termodinamica del sistema. Vedremo che in meccanica quantistica, invece, tale criterio esiste. Nel 1906, Nernst stabilì per via termodinamica il terzo principio che, come discuteremo nell'U.D. 29, fissa il valore della costante additiva dell'entropia allo zero assoluto: tale conclusione non trova nella meccanica statistica classica una sua interpretazione, mentre nell'ambito quantistico corrisponde all'aver fissato il volume delle celle.

che coincide con la (L27.12b), con la (L27.19), con l'identificazione (L27.18) e con

$$e^{-1-\alpha} = C^3$$

Osserviamo che tale distribuzione **non** dipende dalle coordinate spaziali, ma solo dall'energia: dunque dal punto di vista spaziale all'equilibrio avremo una distribuzione uniforme (il che corrisponde all'intuizione).

Tornando alle velocità la distribuzione di Maxwell-Boltzmann è quindi la distribuzione più probabile: attribuiamo il nome anche a Boltzmann perché in questo procedimento non abbiamo mai ipotizzato che il sistema fosse costituito da un gas rarefatto e pertanto la (27.32) rappresenta la distribuzione delle energie delle molecole all'equilibrio per un sistema termodinamico qualsiasi.

27.6. Il superamento del meccanicismo

L'interpretazione probabilistica dei processi termodinamici superava l'interpretazione meccanicistica che era stata alla base della formulazione iniziale della teoria cinetica e che aveva sollevato le obiezioni degli oppositori. Il comportamento esattamente determinato, e quindi reversibile, è proprio della dinamica microscopica delle molecole, ma non viene affatto osservato nello studio delle proprietà termodinamiche, che per definizione sono grandezze medie. Il comportamento termodinamico soddisfa invece leggi probabilistiche, che in pratica risultano soddisfatte quasi esattamente in ogni istante, dato i valori straordinariamente grandi del numero di molecole e della probabilità W . Questa è stata costruita sulla base di un'ipotesi relativa agli stati delle molecole ad un dato istante: si è supposto che gli stati microscopici siano tutti ugualmente possibili a priori (postulato di equiprobabilità): poiché la meccanica non pone nessuna condizione sugli stati di un sistema ad un dato istante (ad esempio iniziale), questa ipotesi non è in contrasto con la meccanica. Quindi la meccanica statistica e la dinamica sono due teorie indipendenti tra loro, che concernono due tipi diversi e complementari di proprietà fisiche e di osservazioni: la descrizione dinamica delle posizione e velocità di tutti i componenti, oppure proprietà macroscopiche che sono medie statistiche. Non vi è quindi conflitto tra le due discipline: coloro che alla fine dell'Ottocento sollevavano le obiezioni alla teoria cinetica, applicavano impropriamente concetti meccanici al livello termodinamico.

Ma il comportamento più probabile è soggetto a *fluttuazioni*: queste vengono infatti sempre osservate nei sistemi macroscopici, sotto forma ad esempio di «rumore» (*noise*), ed in special modo quando si osservano numeri non troppo grandi di molecole. L'andamento nel tempo dell'entropia a partire da uno stato di non equilibrio non è una crescita continua come in Figura 27.12 ma

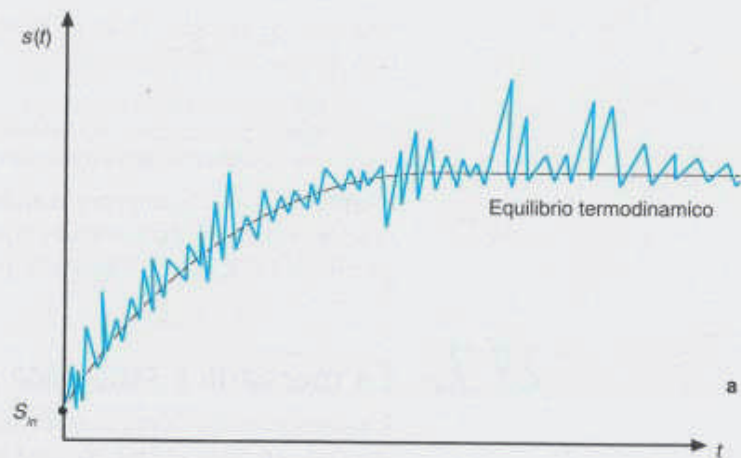
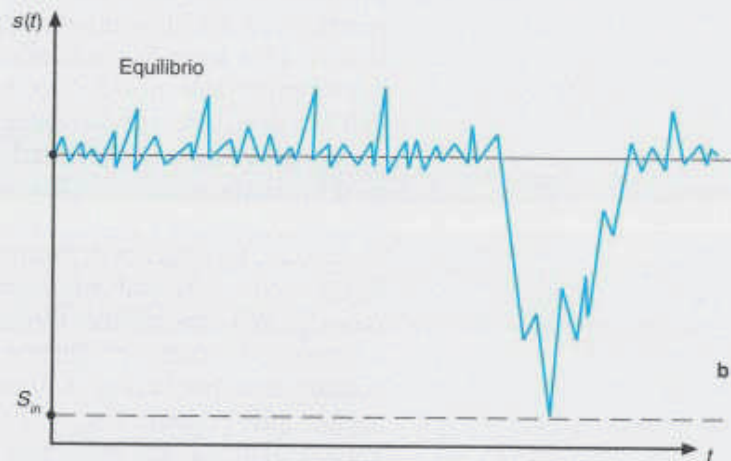


Figura 27.13. Andamento dell'entropia: le diminuzioni istantanee sembrano violare il secondo principio, ma per il suo aumento si deve sempre ragionare in termini di media e il comportamento più probabile è quello rappresentato dalla linea tratteggiata. Anche all'equilibrio termodinamico sono presenti fluttuazioni, le quali risultano tanto più rare quanto più sono grandi: una fluttuazione così grande da riportare il sistema allo stato iniziale (b) è estremamente improbabile, ma non impossibile.



è piuttosto del tipo di Figura 27.13a, dove le diminuzioni istantanee sembrano violare il secondo principio, ma l'aumento dell'entropia vale sempre in media (comportamento più probabile, linea tratteggiata).

La seconda legge non può mai essere dimostrata matematicamente per mezzo delle sole equazioni della dinamica. ... Non si può mai provare dalle sole equazioni del moto che l'entropia deve sempre aumentare. Si può solo dedurre dalle leggi della probabilità che, se lo stato iniziale non è specificamente disposto per un determinato scopo, ma il caso regna liberamente, la probabilità che S aumenti è sempre maggiore di quella che essa diminuisca [BOLTZMANN, 1895].

Anche una volta raggiunto l'equilibrio si verificano delle fluttuazioni. Esse risultano tanto più rare (improbabili) quanto più si discostano dal comportamento più probabile. È possibile anche una fluttuazione così grande che riporta il sistema nello stato iniziale di non equilibrio (Figura 27.13b): essa si può fare corrispondere concettualmente all'evoluzione che il sistema seguirebbe se si rove-

sciassero le velocità delle molecole e risulta talmente improbabile che, come dice Boltzmann,

ciò è praticamente equivalente a mai ... Se una probabilità così piccola non è praticamente equivalente all'impossibilità, allora nessuno può essere certo che oggi sarà seguito da una notte e poi da un giorno [1898].

L'irreversibilità si interpreta quindi come l'evoluzione verso stati macroscopici più probabili e l'equilibrio termodinamico corrisponde allo stato di gran lunga più probabile.

27.7. La meccanica statistica dei sistemi in equilibrio

La nuova metodologia scientifica, di cui abbiamo fin qui parlato, si impose perché era al passo con i tempi: era la sola che poteva dotare la scienza di una capacità di sondare aspetti sconosciuti, di aprire prospettive realmente nuove, come era richiesto dalla struttura produttiva e dal ritmo innovativo incalzante che caratterizzavano lo slancio della seconda rivoluzione industriale, la quale era decollata negli ultimi decenni del XIX secolo. La nuova base tecnologica dell'industria tedesca rese rapidamente obsoleta la poderosa struttura produttiva britannica: il Parlamento inglese nominò Commissioni d'Inchiesta a raffica, allarmato per l'arretratezza tangibile del sistema educativo e della ricerca scientifica del paese rispetto alla Germania. Le esigenze di innovazione si riflettevano in certi settori direttamente sugli ambienti scientifici: i chimici in particolar modo, quando non lavoravano direttamente nei laboratori industriali, avevano consulenze e collaborazioni e ricevevano quindi precise committenze per la ricerca di nuovi prodotti e nuovi processi. Era sempre più evidente che solo l'utilizzazione di modelli capaci di andare al di là dell'orizzonte fenomenologico stabilito, usando entità non osservabili (come i modelli della struttura interna delle molecole) erano in grado di predire cose nuove: vere e proprie «sonde» verso la struttura profonda dei fenomeni.

La svolta scientifica superò anzi ben presto le premesse, e diede luogo alla rivoluzione scientifica dei primi del XX secolo, che tratteremo specificamente nell'U.D. 29. Il motivo del resto si può comprendere facilmente: non appena prevalse e si affermò il riconoscimento della necessità di elaborare modelli basati su entità non osservabili, il presupposto meccanicistico si rivelò un'inutile zavorra. Se il modello deve espletare tutta la sua potenzialità predittiva e innovativa, che senso ha limitarne ideologicamente le premesse o la struttura, e non piuttosto formularlo nel modo più libero, ancorché «eretico» rispetto ai canoni del passato? Ecco allora Planck nel 1900, Einstein nel 1905 formulare ipotesi in completa rottura con i canoni «sacri» della meccanica ottocentesca: se si tiene conto della sostanza della svolta rispetto ai canoni scientifici riconosciuti, della «spregiudicatezza» di cui la nuova generazione dei fisici è portatrice, si può capire il motivo per cui le concezioni fisiche del XX secolo si sono tanto allontanate dal senso comune e dai concetti intuitivi, fino ad entrare in conflitto con essi,

ed hanno assunto formulazioni formali astruse. Questo atteggiamento può aiutare ad affrontare il seguito di questo Volume.

Anche l'interpretazione microscopica della termodinamica compì ai primi del secolo un balzo, che la tirò fuori dalle secche del dibattito paralizzante a cui abbiamo accennato. In effetti le idee proposte da Boltzmann per giustificare la teoria cinetica, che abbiamo esposto nel § 27.6, andavano ben al di là di quello specifico scopo ed avevano una potenzialità molto superiore: basta riesaminare quei calcoli per rendersi conto che essi non sono più limitati in alcun modo al gas rarefatto. Le (27.29) e (27.28) riguardano la ripartizione delle molecole tra le celle costituite da intervalli delle variabili che definiscono il loro stato dinamico, e che possono quindi essere più generali della definizione (27.22). La distribuzione più probabile (27.33) vale per le particelle che costituiscono un sistema qualunque, pur di definire opportunamente l'energia ε_i e come l'energia totale di ciascuna (e non più solo l'energia cinetica come nel gas rarefatto, dove le forze intermolecolari sono trascurabili).

Questo formalismo vale dunque in generale, per un sistema macroscopico qualsiasi: ad opera di Gibbs nel 1902 e di Einstein nel 1903-04, si trasformò in una teoria formale, chiamata da allora **meccanica statistica** (forse il nome **termodinamica statistica**, usato a volte, sarebbe più appropriato).

Il programma della teoria però subisce un cambiamento significativo, nel senso che abbiamo appena detto, rispetto a quello di Boltzmann. Questi infatti si prefiggeva in primo luogo di fornire una giustificazione fondamentale dei comportamenti termodinamici, a partire dal comportamento irreversibile dei sistemi non in equilibrio: il gas rarefatto si presentava allora come il problema più semplice da risolvere, per passare poi a sistemi più complessi. Il programma della meccanica statistica riconosce invece che il metodo che abbiamo esposto nel § 27.6 può assumere assoluta generalità per quanto riguarda però il solo stato di equilibrio termodinamico: il calcolo della distribuzione più probabile è infatti univoco, mentre la specificazione della (27.29) in condizioni di non equilibrio dipende fortemente dalle caratteristiche dinamiche del sistema e dei suoi componenti microscopici; per il gas rarefatto essa richiede l'equazione di Boltzmann, ma è estremamente problematico formulare un'equazione analoga per un sistema qualsiasi, e a tutt'oggi nessuno è riuscito a farlo!

Allora il programma della meccanica statistica diviene molto pragmatico: quasi una macchina di calcolo delle proprietà termodinamiche dei sistemi macroscopici e delle interazioni atomiche e molecolari che ne sono alla base, nel senso che avevamo anticipato nel § 27.1. Una macchina che non ha mancato di fornire una messe di risultati estremamente importanti: basti ricordare la spiegazione delle proprietà della materia allo stato solido, conduttori, isolanti, semiconduttori (anche se richiede il passaggio alla fisica quantistica, U.D. 33). Tuttavia l'approccio pragmatico ha lasciato aperti i problemi di fondo, verso i quali vi è oggi un rinnovato interesse, come vedremo nella prossima unità.

La meccanica statistica è dunque una teoria matematica, un apparato formale. Essa si fonda certamente sulla struttura atomico-molecolare della materia, ma non procede più, come succedeva con Boltzmann, ricostruendo le grandezze macroscopiche ed eseguendo, di volta in volta, le medie sulle opportune grandezze microscopiche (come si è fatto nel calcolo della pressione del gas, o della sua energia interna, nel § 27.2). L'espressione generale (27.28) per il conteggio del numero di stati microscopici distinti stabilisce direttamente la **connessione tra una definizione della probabilità e le proprietà termodinamiche del sistema**, che, per un sistema isolato quale qui si è assunto, sono rappresentate dalla sua entropia: questo nesso formale prende il posto del procedimento riduzionistico ottocentesco. Il numero effettivo dei microstati dipende dal sistema che si considera, cioè dalle forze intermolecolari che lo caratterizzano e dalle condizioni termodinamiche in cui esso si trova: nel § L27.7, svilupperemo nei termini più semplici possibili il calcolo per un gas monoatomico ideale.

RIASSUMENDO

Nella seconda metà del secolo scorso si registrarono in campo scientifico grandi trasformazioni e progressi, che segnarono il superamento dell'orizzonte positivista e delle rigide prescrizioni di limitare le spiegazioni scientifiche ai soli dati empirici. Le nuove classi sociali borghesi, che stavano gradualmente soppiantando i ceti aristocratici nell'Europa centrale, si impegnavano nel decollo dell'industria e, di fronte al *gap* enorme che li penalizzava rispetto al paese in cui il primo decollo industriale era avvenuto un secolo prima, sentivano il bisogno di strumenti tecnici e scientifici più flessibili ed idonei all'innovazione. Incominciò a diffondersi una mentalità nuova, soprattutto nei settori che, come la chimica, erano a contatto più diretto con il mondo della produzione. In questo nuovo clima culturale l'ipotesi atomico molecolare non solo venne accettata, ma divenne la base per modelli meccanici di composti chimici o di sistemi fisici, utilizzati per sondare più a fondo i fenomeni e per predire proprietà nuove.

Il primo modello fisico fu la teoria cinetica dei gas rarefatti (Krönig, 1856; Clausius, 1857), in cui **le proprietà macroscopiche venivano ottenute co-**

me valori medi di grandezze microscopiche: il calcolo della forza media esercitata dagli urti elastici delle molecole sulle pareti forniva la legge di Boyle

$$p \cdot V = \frac{1}{3} N \cdot m \cdot \bar{v}^2 = \frac{2}{3} N \cdot \bar{\epsilon}$$

e, interpretando la temperatura assoluta come proporzionale all'energia cinetica media delle molecole

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k \cdot T$$

dove la costante di Boltzmann è

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

forniva anche l'**equazione di stato del gas ideale**

$$p \cdot V = N \cdot k \cdot T = n \cdot R \cdot T$$

l'energia interna ed i calori molari

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} N \cdot k \cdot T = \frac{3}{2} n \cdot R \cdot T$$

$$\left. \begin{aligned} C_V^{(\text{mol})} &= \frac{3}{2} N_A \cdot k = \frac{3}{2} R \\ C_P^{(\text{mol})} &= \frac{5}{2} R \end{aligned} \right\} \text{(gas monoatomico)}$$

$$\left. \begin{aligned} C_V^{(\text{mol})} &= \frac{5}{2} N_A \cdot k = \frac{5}{2} R \\ C_P^{(\text{mol})} &= \frac{7}{2} R \end{aligned} \right\} \text{(gas biatomico)}$$

Già questo risultato sollevava un problema sul contributo dei gradi di libertà interni, che sarebbe stato risolto solo dalla meccanica quantistica.

Nel 1860 Maxwell ricavava poi la distribuzione delle velocità delle molecole di un gas in equilibrio termodinamico

$$f(v) = C^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{1/2 m \cdot v^2}{kT}} = C^3 \cdot v^2 \cdot e^{-\frac{v}{v_T}}$$

Questi e altri sviluppi del modello (cammino libero medio, calcolo della viscosità, diffusione e conducibilità termica) consentirono le prime valutazioni delle velocità e dimensioni delle molecole.

Le obiezioni più gravi vennero sollevate quando Boltzmann negli anni '70 calcolò l'entropia del gas e interpretò su base cinetica l'irreversibilità termodinamica. Il modello cinetico non poteva essere puramente meccanico, come l'atteggiamento meccanicistico dominante tendeva ad interpretare: grande merito di Boltzmann fu di capire la **natura probabilistica dei processi termodinamici** e di introdurre il metodo fondamentale di calcolo. Lo stato macroscopico consiste nell'assegnare i numeri n_i delle molecole in intervalli finiti ΔV di posizioni e velocità, rispettando le condizioni macroscopiche del sistema isolato

$$\sum_{i=1}^K n_i = N$$

$$\sum_{i=1}^K n_i \cdot \varepsilon_i = E_{\text{int}}$$

Allo stato macroscopico si assegna una probabilità W data dal numero di stati microscopici distinti in cui si può realizzare questa ripartizione

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_K!} \cdot \Delta V^N$$

L'entropia del gas è definita da Boltzmann come

$$S = -k \ln W \simeq -k \sum_{i=1}^K (n_i \cdot \ln n_i) + \text{cost}$$

dove k è la costante di Boltzmann, e la costante additiva arbitraria è connessa al valore arbitrario degli intervalli ΔV . L'evoluzione irreversibile dello stato termodinamico del gas corrisponde ad un aumento dell'entropia, e quindi della probabilità W ; l'equilibrio macroscopico corrisponde ai valori n_i che rendono massimo $\ln W$, col vincolo dalle condizioni macroscopiche, e la distribuzione di equilibrio $f_{i0} = n_i/\Delta V$ coincide con quella di Maxwell.

Questo procedimento venne esteso a sistemi termodinamici più generali di un gas rarefatto e costituisce la base del formalismo della meccanica statistica: una teoria formale, che supera la filosofia meccanicista e riduzionista basandosi sulla definizione di una probabilità astratta avente un nesso diretto con le grandezze termodinamiche macroscopiche. La conoscenza (o, di solito, una parametrizzazione) delle forze intermolecolari per un dato sistema consente di ottenere esplicitamente (a parte le difficoltà di calcolo, spesso proibitive) le espressioni delle funzioni e dei parametri termodinamici. Ad esempio, nel caso del gas ideale l'assenza di forze intermolecolari consente di calcolare l'espressione dell'entropia

$$S = k \cdot N \cdot \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln E_{\text{int}} \right) + \text{cost} =$$

$$= n \cdot R \cdot \left(\ln V + \frac{3}{2} \ln T \right) + \text{cost}$$