

QUALCHE OSSERVAZIONE su IRREVERSIBILITÀ, EQUAZIONE DI BOLTZMANN e TEOREMA H.

Angelo VULPIANI

Sapere che sai quando sai, e sapere che non sai quando non sai: questa è la conoscenza

(Confucio)

1 Il Problema dell'irreversibilità

Nella vita di tutti i giorni incontriamo continuamente fenomeni che suggeriscono, in modo evidente, un' intrinseca irreversibilità dei processi naturali. Basti pensare al disperdersi di una goccia di inchiostro in un bicchiere d'acqua, lo sciogliersi di una zolletta nel caffè, o il frantumarsi di un piatto sul pavimento,

Se si effettua la ripresa cinematografica di un evento, come la rottura di un bicchiere, l'accensione di un fiammifero, o il tuffo di un nuotatore da un trampolino e si proietta la pellicola in senso inverso si ha la sensazione di qualcosa di impossibile (ed anche un po' ridicolo): i pezzi del bicchiere si riuniscono, la cenere scompare e spunta la fiammella riformando il fiammifero, tutti gli schizzi d'acqua si ricompongono e dalla superficie della piscina tornata piatta riemerge il tuffatore. Al contrario nel filmato di fenomeni elementari, come le oscillazioni di un pendolo o gli urti tra sfere elastiche, non si nota niente di innaturale nella proiezione in senso inverso. A prima vista sembrerebbe quindi esistere una netta distinzione tra i fenomeni reversibili e quelli irreversibili. Da una parte le leggi di evoluzione che descrivono fenomeni come la conduzione del calore e la diffusione, con una struttura intrinsecamente irreversibile, e il secondo principio della termodinamica, che stabilisce l'esistenza di una ben definita direzionalità temporale: il calore non passa mai spontaneamente dal corpo più freddo a quello più caldo, le sostanze in soluzione diffondono sempre dalle zone a concentrazione più elevata verso quelle con concentrazione più bassa e così via. Dall'altra fenomeni "semplici", come i pendoli, ma anche il moto dei pianeti, per i quali il moto inverso (cioè il film proiettato al contrario) è indistinguibile da quello diretto.

Ovviamente tutto questo pone un evidente problema se si accetta che i costituenti ultimi della materia siano atomi (o molecole) che interagiscono obbedendo alla meccanica di Newton (una trattazione del problema in termini quantistici non modifica in modo rilevante gli aspetti concettuali del problema). Poichè le leggi fondamentali della fisica (sia classica che quantistica) hanno una struttura reversibile, la dicotomia tra fenomeni irreversibili e leggi fondamentali reversibili non può essere accettata a cuor leggero.

Il secondo principio della dinamica specifica le equazioni che regolano l'evoluzione di un sistema di N particelle, di massa m_1, m_2, \dots, m_N , interagenti tra loro:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = - \frac{\partial U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)}{\partial \mathbf{x}_i}. \quad (1)$$

Facciamo evolvere il sistema descritto dalle equazioni (1), a partire da una certa condizione iniziale $(\mathbf{x}_1(0), \dots, \mathbf{x}_N(0); \mathbf{v}_1(0), \dots, \mathbf{v}_N(0))$ fino ad un certo tempo $t > 0$. Questo equivale a proiettare il film in avanti. Al tempo t si "inverte il tempo": lasciando invariate le posizioni $\mathbf{x}_1(t), \dots, \mathbf{x}_N(t)$ si invertono le velocità sostituendo le $\mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t)$ con $-\mathbf{v}_1(t), \dots, -\mathbf{v}_N(t)$, e si faccia evolvere nuovamente il sistema; questa operazione è l'analogo matematico del proiettare il film all'indietro. Poiché le equazioni di Newton sono invarianti rispetto alla trasformazione di inversione temporale

$$\mathbf{x}_i \rightarrow \mathbf{x}_i, \quad \mathbf{v}_i \rightarrow -\mathbf{v}_i, \quad t \rightarrow -t, \quad (2)$$

l'evoluzione diretta e quella inversa sono ugualmente possibili: il sistema ripercorrerà all'indietro la sua storia e, al tempo t dopo l' "inversione temporale", ritornerà nella stessa posizione iniziale ma con le velocità invertite¹.

Il dibattito sulla freccia del tempo è stato spesso acceso e molte sono state le proposte (anche diametralmente opposte), non è questa la sede per una discussione dettagliata di questo problema, un' ottima lettura è la voce di F. Guerra per l'Enciclopedia Einaudi [1]. Da una parte non è facile rinunciare

¹analogamente l'equazione di Schrödinger

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \partial_t \psi = \hat{H} \psi$$

è invariante rispetto alla trasformazione

$$t \rightarrow -t \quad \psi \rightarrow \psi^*$$

alle reversibilità delle leggi fondamentali, ma pochi (anche se tra questi pochi c'è A. Einstein) riescono ad accettare che *la distinzione fra passato, presente e futuro è solo un'illusione, anche se tenace*[2]. Dall'altra parte è difficile abbandonare la percezione intuitiva di una realtà che si sviluppa ed evolve suggerendo che l'irreversibilità non sia qualcosa di meramente soggettivo. Chi avrà mai il coraggio di dire che Hiroshima e Auschwitz sono state illusioni?

2 L'equazione di Boltzmann

Il primo (e nell'opinione di molti il maggiore) contributo al problema di come conciliare l'irreversibilità a livello macroscopico con la reversibilità a livello microscopico è dovuto a L. Boltzmann, con il suo teorema H e i successivi sviluppi originati dall' acceso dibattito nato in risposta alle varie critiche che gli vennero mosse[3].

Boltzmann cercò di affrontare i seguenti problemi:

a) ottenere, nell'ambito della meccanica newtoniana² la distribuzione di Maxwell-Boltzmann(MB) per le velocità delle molecole di un gas in equilibrio termodinamico.

b) mostrare, sempre nell'ambito della meccanica classica, che partendo da una generica distribuzione di probabilità, asintoticamente si ottiene sempre la distribuzione di MB.

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

I) una forza esterna $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ che agisce sulla singola particella nella posizione \mathbf{x} ;

II) un' interazione a coppie a corto raggio, i.e. diversa da zero solo se $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \leq \sigma$. Si può, ad esempio, pensare ad un gas di sfere dure di raggio r allora il potenziale è ∞ se $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| \leq 2r$ e zero se $|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j| > 2r$.

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

Introduciamo la funzione di distribuzione $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$, cioè la densità di probabilità di trovare una molecola con velocità \mathbf{v} nel punto \mathbf{x} al tempo t^3 .

²sarà chiaro in seguito che oltre alle leggi della dinamica è necessario introdurre un' ipotesi aggiuntiva.

³per ragioni storiche si usano le variabili (\mathbf{x}, \mathbf{v}) , sarebbe più coerente con il formalismo

Cerchiamo l'equazione di evoluzione per la f . Nel caso si abbia solo la forza esterna $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ si ha

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)f + \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right)f = 0 \quad (3)$$

dove $\nabla_{\mathbf{v}}$ è il gradiente rispetto alle componenti della velocità. Notare che per particelle non interagenti le equazioni di Hamilton sono

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{\mathbf{p}}{m} \quad , \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$$

quindi la (3) non è altro che l'equazione di Liouville per $\rho(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{m}f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$. In assenza di interazioni tra particelle $\frac{\partial}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) + \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}}\right)$ è la derivata sostanziale $\frac{D}{Dt}$ lungo la traiettoria. In questo caso è possibile avere dei cambiamenti temporali di f ma solo per quanto riguarda la variabile spaziale mentre per la variabile velocità non può succedere molto. Per semplicità consideriamo il caso con $\mathbf{F} = 0$: poiché $v = |\mathbf{v}|$ non cambia durante l'evoluzione temporale necessariamente la densità di probabilità di v non varia nel tempo e quindi non potrà tendere alla distribuzione di MB.

Che succede in presenza di interazione? L'equazione (3) sarà modificata in

$$\frac{Df}{Dt} = C$$

ove C indica i contributi dovuti alle interazioni.

Nel caso di gas diluito è sufficiente considerare la variazione di $f(\mathbf{v}, t)$ dovuta alle collisioni binarie in quanto il contributo delle collisioni che coinvolgono 3 o più particelle è trascurabile. Si hanno due tipi di collisione⁴:

a) 2 particelle (diciamo quelle con indice 1 e 2) collidono in modo tale che dopo l'urto una particella ha velocità \mathbf{v}

$$(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \quad \text{ove} \quad \mathbf{v}_1 = \mathbf{v} \quad ,$$

ovviamente bisogna sommare su tutte le possibili collisioni compatibili con la dinamica;

b) la particella 1 con velocità $\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}$ collide con un'altra

$$(\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2) \rightarrow (\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \quad .$$

della meccanica analitica usare (\mathbf{x}, \mathbf{p}) .

⁴il termine collisione è leggermente improprio, ma è giustificato dal fatto che nel caso di gas diluito ogni particella interagisce con le altre solo una frazione di tempo molto breve.

Naturalmente collisioni di tipo a) danno un contributo positivo ad $f(\mathbf{v}, t)$ mentre quelle di tipo b) fanno diminuire $f(\mathbf{v}, t)$.

Per semplicità di notazione consideriamo prima il caso in cui la velocità può assumere solo valori discreti, ed indichiamo con $f_i(t)$ il corrispondente discreto di $f(\mathbf{v}, t)$. Poiché ci sono solo collisioni binarie l'equazione per $f_i(t)$ deve avere la seguente struttura:

$$\frac{df_i}{dt} = \sum_{k,l,j} T_{(k,l) \rightarrow (i,j)} - \sum_{k,l,j} T_{(i,j) \rightarrow (k,l)} ,$$

il primo e secondo termine rappresentano, rispettivamente, il contributo delle collisioni di tipo a) e quelle di tipo b), e $T_{(k,l) \rightarrow (i,j)}$ è l'apporto della "collisione" $(k, l) \rightarrow (i, j)$.

Il punto delicato è come determinare $T_{(k,l) \rightarrow (i,j)}$, sicuramente si può scrivere

$$T_{(k,l) \rightarrow (i,j)} = W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} F_{k,l}^{(2)}(t)$$

dove $F_{k,l}^{(2)}(t)$ è la probabilità congiunta di avere una particella nello stato k ed un'altra nello stato l , e $W_{(k,l) \rightarrow (i,j)}$ è indipendente da $F_{k,l}^{(2)}(t)$. In questo modo non abbiamo un sistema chiuso di equazioni e dobbiamo scrivere l'equazione di evoluzione per $F_{k,l}^{(2)}(t)$, questo comporta l'introduzione di nuove variabili $F_{k,l,m}^{(3)}(t)$ la cui evoluzione richiede $F_{k,l,m,n}^{(4)}(t)$ etc (questo è il problema della gerarchia di BBKGY). L'ipotesi di Boltzmann (in genere indicata col termine *caos molecolare*, in tedesco *Stosszahlansatz*) è la fattorizzazione di $F_{k,l}^{(2)}(t)$ come prodotto di $f_k(t)$ ed $f_l(t)$:

$$T_{(k,l) \rightarrow (i,j)} = W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} f_k(t) f_l(t)$$

ove $W_{(k,l) \rightarrow (i,j)}$ è indipendente da $f_k(t)$ ed $f_l(t)$. Vedremo che questa assunzione è piuttosto delicata. Non è difficile vedere che, se il potenziale di interazione tra due particelle dipende solo dalla mutua distanza, si ha:

$$W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} = W_{(i,j) \rightarrow (k,l)}$$

questo segue dal fatto che, nella dinamica newtoniana, la "collesione inversa" $(k', l') \rightarrow (i', j')$ (ove l'apice indica l'inversione delle velocità) è equivalente a quella diretta $(k, l) \rightarrow (i, j)$ ed anche alla $(i', j') \rightarrow (k', l')$.

Introduciamo la funzione $H(t)$:

$$H(t) = \sum_i f_i(t) \ln f_i(t)$$

Con facili calcoli (ricordarsi che $\sum_i f_i(t) = 1$) si ottiene

$$\frac{dH(t)}{dt} = \sum_i \frac{df_i(t)}{dt} \ln f_i(t)$$

$$\frac{dH(t)}{dt} = \sum_{i,j,k,l} W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} \{f_k(t)f_l(t) - f_i(t)f_j(t)\} \ln f_i(t) .$$

Utilizzando la simmetria tra le collisioni $(k, l) \rightarrow (i, j)$ e $(k, l) \rightarrow (j, i)$ si ha

$$\frac{dH(t)}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} \{f_k(t)f_l(t) - f_i(t)f_j(t)\} \ln[f_i(t)f_j(t)] ,$$

ed usando la simmetria tra $(k, l) \rightarrow (i, j)$ e $(i, j) \rightarrow (k, l)$ si ottiene

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_{i,j,k,l} W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} \{f_i(t)f_j(t) - f_k(t)f_l(t)\} \{\ln[f_i(t)f_j(t)] - \ln[f_k(t)f_l(t)]\} .$$

È facile dimostrare che $dH/dt \leq 0$, infatti $W_{(k,l) \rightarrow (i,j)} \geq 0$ inoltre $(\ln x - \ln y)(x - y) \geq 0$ per ogni $x > 0$ e $y > 0$ ⁵. Abbiamo quindi che $dH/dt \leq 0$, ed è zero solo quando le $\{f_i\}$ soddisfano l'equazione

$$f_i^{(s)} f_j^{(s)} = f_k^{(s)} f_l^{(s)} .$$

A questo punto è opportuno tornare all'equazione per il caso con variabili continue, per semplicità condideriamo il caso in assenza di forze esterne e trascurando la dipendenza spaziale:

$$\partial_t f(\mathbf{v}_1, t) = \int W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)] \{f(\mathbf{v}'_1, t)f(\mathbf{v}'_2, t) - f(\mathbf{v}_1, t)f(\mathbf{v}_2, t)\} d\mathbf{v}'_1 d\mathbf{v}'_2 d\mathbf{v}_2 , \quad (4A)$$

⁵consideriamo la funzione

$$G(x, y) = (\ln x - \ln y)(x - y) = y \ln \frac{x}{y} \left(\frac{x}{y} - 1 \right) ,$$

se $x/y > 1$ allora $\ln \frac{x}{y} > 0$ e $(\frac{x}{y} - 1) > 0$, analogamente se $x/y \leq 1$ allora $\ln \frac{x}{y} \leq 0$ e $(\frac{x}{y} - 1) \leq 0$, quindi $G(x, y) \geq 0$.

l'espressione esplicita di $W[(\mathbf{v}'_1, \mathbf{v}'_2) \rightarrow (\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2)]$ per i nostri scopi è irrilevante⁶. L' eq. (4) è l'equazione di Boltzmann, chiave fondamentale per la teoria cinetica.

L'equazione che determina la distribuzione stazionaria diventa

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

o equivalentemente

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

Ricordiamo che nelle collisioni binarie si deve conservare l'impulso e l'energia:

$$\mathbf{v}'_1 + \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_2 \quad e \quad |\mathbf{v}'_1|^2 + |\mathbf{v}'_2|^2 = |\mathbf{v}_1|^2 + |\mathbf{v}_2|^2 , \quad (5)$$

segue

$$\ln f^{(s)}(\mathbf{v}) = a + bv_x + cv_y + dv_z + e|\mathbf{v}|^2$$

ove a, b, c, d e e sono costanti da determinare. Sfruttando le proprietà di simmetria (invarianza per rotazione), in assenza di una corrente media si ottiene

$$f^{(s)}(\mathbf{v}) = Ae^{-B|\mathbf{v}|^2}$$

cioè proprio la distribuzione di MB⁷.

Abbiamo quindi che a partire dall' equazione di Boltzmann una generica distribuzione di probabilità iniziale $f(\mathbf{v}, 0)$ tende alla distribuzione di MB. Poichè l'entropia, S , è proporzionale a $-H$, si ha che l'entropia non

⁶Nel caso di sfere dure di diametro σ si ha:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + (\mathbf{v}_1 \cdot \nabla) f + \left(\frac{\mathbf{F}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{v}_1} \right) f = \alpha \int_+ d\mathbf{n} \int d\mathbf{v}'_2 |\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2)| \{ f(\mathbf{v}'_1, t) f(\mathbf{v}'_2, t) - f(\mathbf{v}_1, t) f(\mathbf{v}_2, t) \} \quad (4B)$$

ove $\alpha = N'\sigma^2$, N' è il numero di particelle nell'unità di volume, \mathbf{n} il versore nella direzione congiungente i centri di massa delle due molecole e le velocità \mathbf{v}'_1 e \mathbf{v}'_2 devono soddisfare la regola d'urto:

$$\mathbf{v}'_1 = \mathbf{v}_1 - ((\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad \mathbf{v}'_2 = \mathbf{v}_2 + ((\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) \cdot \mathbf{n})\mathbf{n}$$

Il pedice + nel primo integrale rappresenta la restrizione $\mathbf{n} \cdot (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2) < 0$ necessaria perché avvenga l'urto.

⁷ovviamente $B = m/(2k_B T)$ ove k_B è la costante di Boltzmann, T la temperatura ed A è determinata dalla condizione di normalizzazione $\int f^{(s)}(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = 1$, $A = (B/\pi)^{3/2}$.

diminuisce mai ed è massima in corrispondenza della distribuzione di Maxwell-Boltzmann. A questo punto sembrerebbe che il teorema H fornisca una "dimostrazione" del secondo principio della termodinamica, una delle leggi fondamentali della fisica macroscopica, in termini della teoria cinetica.

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

2.1 Due paradossi apparentemente insormontabili

La soluzione proposta da Boltzmann per problema dell'irreversibilità si scontra con i paradossi della ricorrenza (dovuto a E. Zermelo), e della reversibilità (dovuto a J. Loschmidt)[3]. Zermelo notò che il teorema H è in disaccordo con il teorema della ricorrenza di Poincaré: in ogni sistema meccanico, il cui moto avviene in una regione limitata dello spazio delle fasi, a un certo tempo finito T_R il sistema ritorna vicino alle condizioni iniziali. Poiché la funzione di distribuzione f , e quindi H , dipende dalle posizioni e dalle velocità delle molecole, quando il sistema torna, dopo un tempo T_R , vicino al suo stato iniziale anche H deve necessariamente assumere un valore prossimo al suo valore iniziale. Come conseguenza $H(t)$ non può essere una funzione monotona del tempo.

Il paradosso della ricorrenza è usualmente attribuito a Zermelo che lo formulò nel 1896, ma sicuramente non fu il primo: venne preceduto da Poincaré che, nel 1893, in uno scritto divulgativo notò:

Un teorema facile da stabilire ci dice che un mondo limitato, sottoposto alle sole leggi della meccanica, ripasserà sempre attraverso uno stato molto vicino al suo stato iniziale. Al contrario, secondo le leggi sperimentali conosciute (se si volesse attribuire ad esse valore assoluto e si volesse spingere le conseguenze fino in fondo), l'universo tende verso un certo stato finale dal quale non potrà più venir fuori. In questo stato finale, che sarà una specie di morte, tutti i corpi saranno in riposo e alla stessa temperatura.[4]

Anticipando, almeno a livello qualitativo, anche la risposta di Boltzmann all'obiezione di Zermelo:

il mondo resterà in quello stato soltanto per un periodo di tempo enorme, tanto più lungo quanto più le molecole saranno numerose.[4]

Veniamo ora al paradosso della reversibilità: se H diminuisce dal tempo 0 al tempo t , e al tempo t si invertono le velocità, allora, a causa della simmetria delle equazioni del moto sotto inversione del tempo, il sistema ripercorrerà al contrario la sua storia e per tempi maggiori di t si deve avere un aumento di H .

La Fig. 1 mostra i risultati di una simulazione numerica in un sistema di dischi rigidi che collidono elasticamente.

2.2 La risposta di Boltzmann

Il problema del teorema H non è nella derivazione matematica, a partire dall'equazione di Boltzmann, del risultato $dH(t)/dt \leq 0$, cosa questa di nessuna difficoltà, bensì nel modo in cui l'eq. (4) è stata ottenuta. Lo stesso Boltzmann riuscì a dare una prima risposta (che in seguito si è rivelata sostanzialmente corretta) ai paradossi sollevati da Zermelo e Loschmidt. Per quanto riguarda il paradosso della ricorrenza, egli notò che il tempo di ricorrenza di Poincaré è, nei sistemi macroscopici, enorme lungo e di fatto non osservabile. Ad esempio in un centimetro cubo di gas, a pressione e temperatura normali, per avere un ritorno alla condizione iniziale, con una precisione di 10^{-9} m nelle posizioni e 1 m/s nelle velocità, bisognerebbe aspettare un tempo dell'ordine di $10^{10^{19}}$ anni, cioè un tempo enorme anche rispetto all'età dell' Universo.⁸

Discutiamo ora il paradosso delle reversibilità che è basato sulla possibilità di conoscere a un dato istante, con precisione infinita, e quindi invertire, le velocità delle particelle.

La curva $H(t)$ non è esattamente monotona, però lo è “in media” e con alta probabilità, se si è abbastanza lontano dall'equilibrio termodinamico, i.e. la distribuzione di probabilità è lontana dalla MB, vedi Fig. 2.

Nelle parole di Boltzmann

la seconda legge [della termodinamica] non può essere provata matemati-

⁸in termini moderni l'argomento di Boltzmann è una conseguenza del lemma di Kac[5]: in un sistema ergodico, il tempo medio di ritorno in una regione A è dato da

$$\langle \tau_A \rangle = \frac{\tau_c}{\mu(A)},$$

ove τ_c è un tempo caratteristico e $\mu(A)$ è la percentuale del volume dello spazio delle fasi occupato dalla regione A .

Consideriamo uno spazio a d dimensioni (in un gas $d = 6N$), allora se A è un ipercubo di lato ϵ , si avrà $\mu(A) \sim (\epsilon/L)^d$, ove L è la tipica variazione della singola componente del vettore di stato. Quindi si ottiene

$$\langle \tau_A \rangle \sim \tau_c C^d,$$

ove $C > 1$, i valori precisi di τ_c e C non sono importanti quando $d \gg 1$.

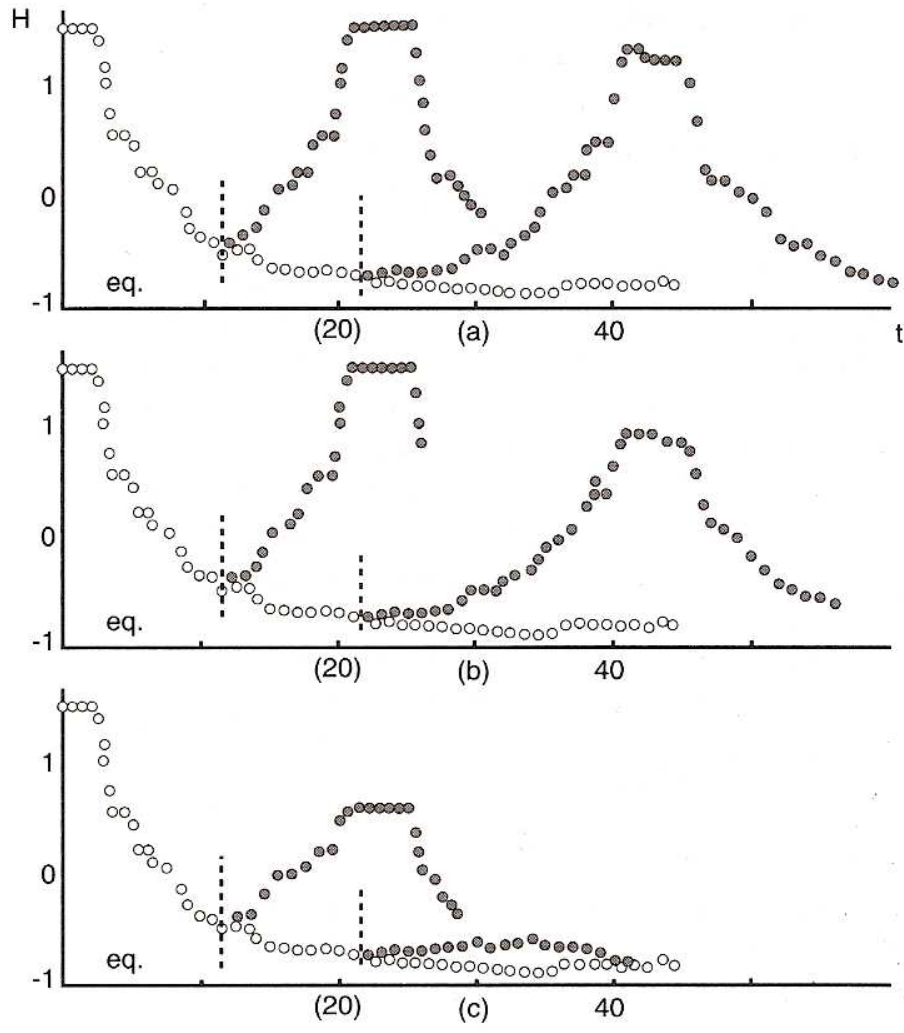


Figure 1: $H(t)$ vs t in un sistema di 100 dischi elastici (con condizioni periodiche ai bordi). I pallini indicano l'evoluzione diretta, i cerchietti neri l'evoluzione della configurazione con inversione temporale dopo 50 e 100 collisioni. L'inversione viene eseguita aggiungendo un errore di 10^{-8} in a), 10^{-5} in b) e 10^{-2} in c). La figura è tratta da: J. Orban and A. Bellemans *Velocity-inversion and irreversibility in a dilute gas of hard disks* Physics Letter A **24**, 620 (1967).

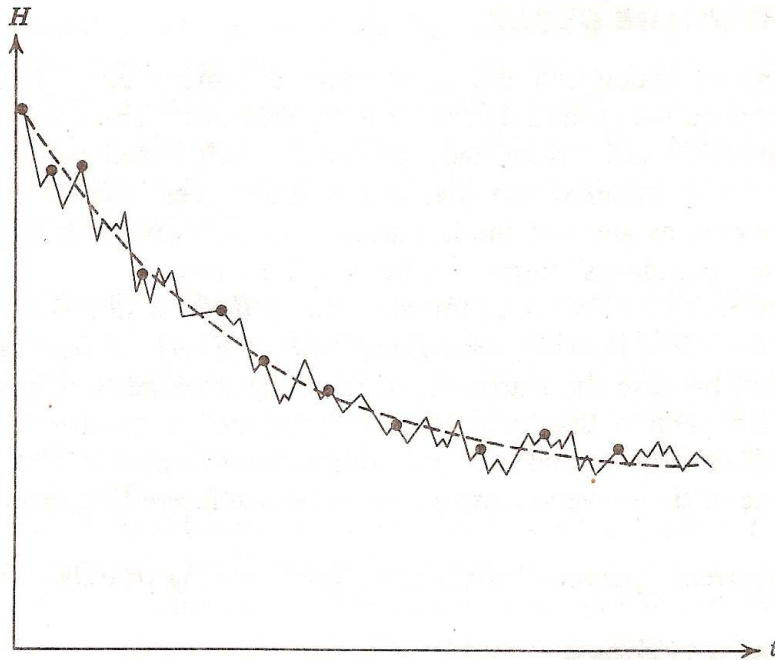


Figure 2: Andamento tipico di $H(t)$ vs t in un sistema con condizioni iniziali lontano dall'equilibrio termodinamico, la curva tratteggiata mostra la previsione del teorema H . I pallini neri sono i punti ai quali c'è caos molecolare.

camente solamente dalle equazioni della dinamica... Quello che ho dimostrato è il seguente fatto: è estremamente probabile che $H(t)$ sia molto vicino al suo valore minimo; se è più grande, allora può crescere o decrescere, ma la probabilità che decresca è [molto] maggiore

È evidente che considerare solo le collisioni binarie è legittimo nel limite di gas diluito, quindi il punto debole nella derivazione dell'equazione di Boltzmann può essere solo l'ipotesi di caos molecolare con la fattorizzazione delle probabilità congiunta delle velocità delle due particelle che collidono, i.e. $F_{i,j}^{(2)} = f_i f_j$.

Se si introduce il concetto di preparazione del sistema in uno stato macroscopico, cioè si considera l'insieme delle configurazioni microscopiche che corrispondono a un dato stato macroscopico, allora la validità del teorema H è riconducibile al fatto, in qualche modo più semplice, che se lo stato macroscopico è molto lontano dall'equilibrio allora sono molto più numerose le configurazioni microscopiche che danno una diminuzione di H rispetto a quelle

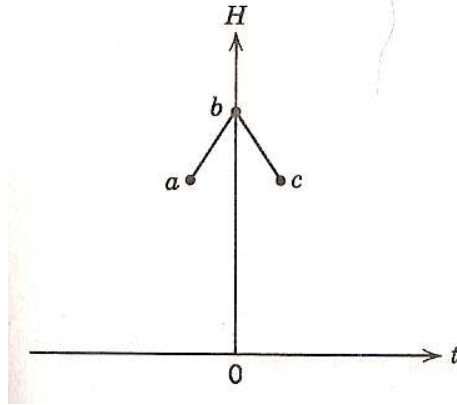


Figure 3: $H(t)$ ha un picco locale quando c' è caos molecolare.

che ne danno un aumento.

Boltzmann fece notare che il paradosso della reversibilità non si applica alle condizioni iniziali in cui $H(t)$ è un massimo (queste sono quelle in cui l'ipotesi di caos molecolare è valida), vedi Fig. 3. Questo tipo di argomento può sembrare un po' vago, ed addirittura paradossale in quanto si vuole che $H(t)$ abbia (in prevalenza) le "punte", ed allo stesso tempo sia una funzione decrescente, tuttavia è possibile mostrare in modelli probabilistici semplificati[5, 6] la sostanziale correttezza (che, in un opportuno limite, diventa rigore matematico) dell'intuizione di Boltzmann.

3 Un modello probabilistico in cui tutto è chiaro

Discutiamo brevemente un modello (delle pulci su due cani), introdotto da P. e T. Ehrenfest[6], che pur nella sua semplicità è illuminante. Su due cani (A e B) sono distribuite N pulci (per semplicità prendiamo N pari): ad ogni secondo una pulce, scelta a caso, cambia cane, si può pensare che ogni pulce sia numerata e la pulce che deve effettuare il salto venga scelta con una regola probabilistica tipo tombola (cioè con l'estrazione di palline numerate che poi una volta estratte vengono nuovamente imbussolate). Si può formalizzare il modello in termini di una catena di Markov in cui le uniche transizioni

permesse sono solo quelle $m \rightarrow m \pm 1$ con probabilità

$$P_{m \rightarrow m-1} = \frac{m}{N}, \quad P_{m \rightarrow m+1} = 1 - \frac{m}{N}, \quad (6)$$

ove, indicando con n_t il numero di pulci sul cane A al tempo t

$$P_{m \rightarrow m \pm 1} = P(n_{t+1} = m \pm 1 | n_t = m)$$

Questo sistema è (nelle parole di Kac[5]) *probabilmente uno dei più istruttivi modelli di tutta la fisica e, benché non sia altro che un esempio di catena di Markov finita, è di notevole interesse* e permette di dare un'interpretazione non ambigua delle intuizioni di Boltzmann.

Ci si può domandare quale sia la probabilità stazionaria Π_n di avere n pulci sul cane A. È facile convincersi che vale l'equazione

$$\Pi_n = \Pi_{n-1} P_{n-1 \rightarrow n} + \Pi_{n+1} P_{n+1 \rightarrow n}.$$

Una facile ispezione diretta mostra che

$$\Pi_n = \frac{N!}{n!(N-n)!} 2^{-N}$$

ed inoltre si ha la seguente relazione (detta di bilancio dettagliato):

$$\Pi_{n \pm 1} P_{n \pm 1 \rightarrow n} = \Pi_n P_{n \rightarrow n \pm 1}. \quad (7)$$

Ovviamente Π_n è massima in $N/2$, e nel limite $N \gg 1$ per valori di n tali che $|n - N/2|$ piccoli rispetto a \sqrt{N} è ben approssimata da una Gaussiana centrata intorno ad $N/2$.

Notiamo che anche in questo modello stocastico si ha l'analogo della reversibilità meccanica in quanto dalla (7) si dimostra facilmente che

$$\begin{aligned} P(n_t = m_0, n_{t+1} = m_1, \dots, n_{t+k-1} = m_{k-1}, n_{t+k} = m_k) = \\ P(n_t = m_k, n_{t+1} = m_{k-1}, \dots, n_{t+k-1} = m_1, n_{t+k} = m_0) \end{aligned} \quad (8)$$

i.e. la probabilità della "traiettoria diretta" $\{n_t = m_0, n_{t+1} = m_1, \dots, n_{t+k-1} = m_{k-1}, n_{t+k} = m_k\}$ è identica a quella della "traiettoria inversa" $\{n_t = m_k, n_{t+1} = m_{k-1}, \dots, n_{t+k-1} = m_1, n_{t+k} = m_0\}$ ⁹. Si ha ovviamente anche la ricorrenza in quanto per ogni condizione iniziale $n_0 = m$ c'è una probabilità non nulla che dopo un certo tempo T_m si ha $n_{T_m} = m$.

⁹è sufficiente scrivere

$$P(n_t = m_0, n_{t+1} = m_1, \dots, n_{t+k-1} = m_{k-1}, n_{t+k} = m_k) = \Pi_{m_0} P_{m_0 \rightarrow m_1} P_{m_1 \rightarrow m_2} \dots P_{m_{k-1} \rightarrow m_k}$$

ed usare il bilancio dettagliato (7).

3.1 Caos molecolare nel modello di Ehrenfest

Assumiamo come condizione iniziale n_0 vicino a N , cioè quasi tutte le pulci sono sul cane A . Ovviamente ci si aspetta che all' aumentare del tempo n_t diminuisca, pur con qualche fluttuazione, fino a stabilizzarsi intorno ad $N/2$ con escursioni dell'ordine di \sqrt{N} . È facile mostrare che ¹⁰

$$[\langle n_{t+1} \rangle - \frac{N}{2}] = [1 - \frac{2}{N}][\langle n_t \rangle - \frac{N}{2}] \quad (9)$$

e quindi

$$[\langle n_t \rangle - \frac{N}{2}] = [1 - \frac{2}{N}]^t [\langle n_0 \rangle - \frac{N}{2}] \quad (10)$$

il numero medio al tempo t tende (in modo esponenziale) al valore medio stazionario $N/2$. Un analogo calcolo permette di calcolare la varianza σ_t^2 . Se al tempo $t = 0$ il valore di n è determinato con certezza ($n_0 = m$) allora $\sigma_0^2 = 0$ e σ_t^2 cresce monotonamente fino a $\sigma_\infty^2 \propto N$.

Introducendo la funzione $H(t) = |\langle n_t \rangle - N/2|$, la (10) può essere interpretata come un teorema H. Ovviamente $H(t)$ è monotona solo perché è stata effettuata l'operazione di media. Comunque iniziando con $n_0 = m$ lontano dal valore di equilibrio, e.g. m è vicino ad N , n_t fluttua tra $\langle n_t \rangle - \delta_t$ e $\langle n_t \rangle + \delta_t$ ove $\delta_t \propto \sigma_t$; quindi finché $\sigma_t \ll \sqrt{N}$, cosa che accade per $t < T_N = O(N)$, si ha $\delta_t \ll \langle n_t \rangle$ e quindi n_t , a parte qualche fluttuazione, segue l'andamento decrescente di $\langle n_t \rangle$. Naturalmente anche per $t < T_N$ ci sono dei tempi per quali si ha un comportamento "atipico" (diciamo "antitermodinamico"), i.e. $n_{t+1} > n_t$, ma questo accade molto raramente se $N \gg 1$ e $|n_t - N/2| \gg \sqrt{N}$.

Tutto ciò può essere mostrato esplicitamente, osservando che le configurazioni con

$$C_A = \{n_{t-1} = m - 1, n_t = m, n_{t+1} = m - 1\}$$

sono preponderanti rispetto a tutte le altre i.e.

$$C_B = \{n_{t-1} = m - 1, n_t = m, n_{t+1} = m + 1\}$$

¹⁰basta scrivere $n_{t+1} = n_t + \Delta(n_t)$ ove $\Delta(n_t)$ vale 1 con probabilità $P_{n_t \rightarrow n_t+1} = 1 - n_t/N$ oppure -1 con probabilità $P_{n_t \rightarrow n_t-1} = n_t/N$. Mediando si ha

$$\langle n_{t+1} \rangle = \langle n_t \rangle + \langle P_{n_t \rightarrow n_t+1} \rangle - \langle P_{n_t \rightarrow n_t-1} \rangle$$

utilizzando la (6) si ottiene (9).

$$C_C = \{n_{t-1} = m + 1, n_t = m, n_{t+1} = m - 1\}$$

$$C_D = \{n_{t-1} = m + 1, n_t = m, n_{t+1} = m + 1\}$$

quando $N \gg 1$ e si è molto lontani dall' equilibrio, in pratica se $|m - N/2| \gg \sqrt{N}$. Notare che in questo modello le configurazioni \mathcal{A} sono quelle in cui si ha il caos molecolare (vedi Fig. 3).

È sufficiente un calcolo esplicito della probabilità della configurazione C_A condizionata all'evento $n_t = m$:

$$P_m(C_A) = P(n_{t-1} = m-1, n_t = m, n_{t+1} = m-1 | n_t = m) = \frac{\Pi_{m-1} P_{m-1 \rightarrow m} P_{m \rightarrow m-1}}{\Pi_m} .$$

Si ottiene che se m è vicino a N ed $N \gg 1$ allora $P_m(C_A)$ è molto maggiore di $P_m(C_B)$, $P_m(C_C)$ e $P_m(C_D)$.

Questo fornisce un' interpretazione ed una spiegazione non ambigua dell' ipotesi (apparentemente paradossale) di Boltzmann che, nei sistemi macroscopici, i punti della curva $H(t)$ vs t sono, in stragrande maggioranza, dei massimi.

3.2 Tempi di ricorrenza

Dato $n_0 = m$ quanto tempo si deve aspettare (in media) per aver un ritorno? La risposta a questa domanda è data dal lemma di Kac

$$\langle T_m \rangle = \frac{1}{\Pi_m} . \quad (11)$$

Il risultato è una conseguenza diretta dell'ergodicità. Indichiamo con τ_1 il tempo che il sistema impiega a tornare per la prima volta nello stato iniziale m , τ_2 il tempo necessario per il secondo ritorno nello stato iniziale etc. Dopo \mathcal{N} ritorni sarà passato un tempo

$$t_{\mathcal{N}} = \sum_{j=1}^{\mathcal{N}} \tau_j$$

ed il sistema è stato nello stato m la frazione di tempo

$$f_{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}}{t_{\mathcal{N}}} .$$

Per l'ergodicità si ha

$$\lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} f_{\mathcal{N}} = \Pi_m, \quad \lim_{\mathcal{N} \rightarrow \infty} \frac{t_{\mathcal{N}}}{\mathcal{N}} = \langle T_m \rangle,$$

e quindi si ottiene la (11).

Se m è molto distante dal valore medio il valore di $\langle T_m \rangle$ è enorme anche per valori di N non grandissimi, ad esempio se $m = N$ allora $\langle T_{m=N} \rangle = 2^N$ (ad esempio con $N = 10000$ si $\langle T \rangle = 2^{10000} \simeq 10^{3000}$); invece per m intorno ad $N/2$ il tempo di ricorrenza è molto più piccolo. Usando la formula di Stirling per $m = N/2$ si ottiene $\langle T_{m=N/2} \rangle \simeq \sqrt{\pi N/2} \ll 2^N$.

4 Uno sguardo a cose recenti, e considerazioni finali

Quanto visto precedentemente per il modello cani- pulci lascia sperare che sia possibile, in opportuni limiti, dimostrare la validità del teorema H . L' apparato tecnico per portare a termine questo programma di ricerca è imponente e non può certo essere presentato in questa sede. Partendo da un fondamentale lavoro di H. Grad del 1948 si è arrivati a formulare e dimostrare in modo rigoroso quanto da Boltzmann intuito con profondo senso fisico. Tra i tanti che hanno partecipato questo significativo progresso citiamo R. Illner, O.E. Lanford, N. Shinbrot, R. DiPerna, P.-L. Lions, M. Pulvirenti e C. Cercignani. La sostanza del loro lavoro può essere riassunta come segue[7]:

Nel limite di Grad:

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

ove N è il numero di molecole nell' unità di volume e σ è il diametro delle molecole, la probabilità di avere il caos molecolare tende ad uno (certezza) se la condizione iniziale del sistema è fuori dall' equilibrio termodinamico, $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ evolve in accordo con l'equazione di Boltzmann e quindi vale il teorema H ¹¹.

¹¹Si può capire il significato fisico di $N\sigma^2 \rightarrow \text{cost}$ notando che la sezione urto della singola collisione è proporzionale a σ^2 , e $N\sigma^2$ è proporzionale al rate di variazione di $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$, vedi eq. (4B). Nei gas il limite di Grad è fisicamente realistico, ad esempio a temperatura ambiente e pressione atmosferica in 1 cm^3 si hanno $N \sim 10^{20}$ molecole e $\sigma \sim 10^{-8}$, quindi $N\sigma^2 \sim 1 \text{ m}^2$, mentre il volume occupato dalla particelle è piccolo rispetto al volume totale, infatti $N\sigma^3 \sim 10^{-4} \text{ cm}^3$.

È impressionante l'accordo di questo risultato con quanto intuito da Boltzmann:

Nelle equazioni della meccanica non c'è niente di analogo a quanto si ha con la Seconda Legge della termodinamica che può essere ricondotta a termini meccanici solo con assunzioni sulle condizioni iniziali. [8]

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

a) il grande numero di particelle (atomi o molecole) coinvolte e quindi la grande disparità tra scala microscopica e macroscopica;

b) opportune condizioni iniziali (quelle per le quali si ha il caos molecolare).

Possiamo aggiungere un terzo elemento (in qualche modo connesso con **b)**:

c) l'uso della probabilità: non tutti gli stati microscopici evolvono in modo irreversibile ma solo la "maggior parte". Nei sistemi macroscopici, che coinvolgono un elevatissimo numero di particelle si ha la pratica certezza di avere un comportamento irreversibile.

Nella trattazione dell'irreversibilità è essenziale considerare il problema dei livelli di realtà, cioè di come si guarda un fenomeno. Come osservato da P. Duhem[9], se ci fosse dato di scorgere le molecole di un fluido noteremmo un'agitazione tumultuosa sia nel caso di un fluido in regime laminare, che a livello macroscopico appare regolare, sia in un fluido turbolento che è caratterizzato da un comportamento irregolare anche a livello macroscopico. Consideriamo il seguente esperimento concettuale: si versi del profumo in un angolo di una stanza; le molecole del profumo, inizialmente concentrate in una piccola regione, velocemente occuperanno tutta la stanza. Si immagini ora di poter filmare le molecole. Proiettando la pellicola all'indietro, si vedrà un fenomeno "innaturale": tutte le molecole sparse nella stanza si riuniranno in un angolo. Guardando invece una sola molecola non si noterà niente di anormale nel film proiettato al contrario. Analogamente non si nota niente di strano nel film proiettato al contrario se si limita l'osservazione alle molecole contenute in una piccola zona della stanza su un intervallo di tempo non troppo lungo. L'impressione di un comportamento innaturale si ha solo guardando un numero elevato di molecole oppure una zona abbastanza grande della stanza.

L'apparente aspetto "soggettivo" dell'irreversibilità non dovrebbe essere

sottolineato in modo eccessivo. L'irreversibilità è un fenomeno reale e non può certo dipendere dalle conoscenze, o dall'abilità matematica, dell'osservatore. Anche l'uso di concetti probabilistici, pur di grande importanza, non deve far dimenticare il fatto che l'irreversibilità si riferisce ad un singolo sistema con un elevato numero di gradi di libertà.

La rilevanza delle condizioni iniziali e dei tanti gradi di libertà non sembra sia compreso da tutti, ad esempio Prigogine e la sua scuola hanno un'opinione ben diversa, come è ben evidente dalla netta affermazione:

l'irreversibilità o è vera a tutti i livelli o non lo è affatto: non può emergere dal nulla passando da un livello all'altro[10].

È questo un punto di vista (che possiamo indicare come riduzionismo di tipo estremo) che nega la possibilità di nuovi fenomeni nel passaggio da un livello all'altro. Al contrario l'irreversibilità non è certo un "emergere dal nulla", bensì dal limite singolare $N \rightarrow \infty, \sigma \rightarrow 0$, come intuito da Boltzmann e successivamente dimostrato in modo rigoroso. L'irreversibilità può essere vista come una proprietà emergente nel passaggio dal microscopico al macroscopico¹²

5 Bibliografia

- 1- F. Guerra *Reversibilità/Irreversibilità*, Enciclopedia Einaudi Volume XI, pagina 1067 (Torino 1980).
- 2- Da una lettera di A. Einstein alla sorella ed al figlio dell'amico Besso. Citata in S. Bergia *Einstein*, I grandi della scienza n. 6, Le Scienze dicembre 1998
- 3- C. Cercignani *Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms* (Oxford University Press 1998)
- 4- H. Poincaré *Le mécanisme et l'expérience* Revue de Metaphysique et de Morale 4, 534 (1893)
- 5- M. Kac *Probability and Related Topics in Physical Sciences* (Am. Math. Soc. 1957)
- 6- P. Ehrenfest and T. Ehrenfest *The conceptual foundation of the statistical approach in mechanics* (Cornell University Press, New York 1956, l'edizione originale in tedesco è apparsa nel 1911)

¹²per un'analisi del ruolo dei limiti singolari per le proprietà emergenti in fisica si veda [11,12].

- 7- C. Cercignani, R. Illner and M. Pulvirenti *The Mathematical Theory of Dilute Gases* (Springer-Verlag, Berlin 1994)
- 8- L. Boltzmann *Theoretical Physics and Philosophical Problems. Selected Writings* B.McGuinness (Editore), Reidel, Dordrecht 1974
- 9- P. Duhem *L'évolution de la mécanique* Revue générale des sciences pures et appliquées **XIV** (1903)
- 10- I. Prigogine and I. Stenger *Order out of Chaos* (Heinemann, London 1984)
- 11- M. Berry *Asymptotics, singularities and the reduction of theories*, Logic, Methodology and Philosophy of Science **IX** pag. 597, D.Prawitz, B. Skyrms and D.Westerstahl (Editori), Elsevier Science B.V. (1994)
- 12- H. Primas *Emergence in exact natural science*, Acta Polytechnica Scandinavica **Ma 91**, 83 (1998)