

CONSIDERAZIONI sui FONDAMENTI della MECCANICA STATISTICA

S. Chibbaro¹, L. Rondoni² e A. Vulpiani³

1- Institut Jean Le Rond D'Alembert, Université Paris 6, case 162, 4 Place Jussieu - 75252 Paris Cedex 05 (France)

2- Dipartimento di Matematica, Politecnico di Torino, Corso Duca degli Abruzzi 24 - 10129 Torino (Italy)

3- Dipartimento di Fisica, Università La Sapienza, Piazzale A. Moro 2 - 00185 Roma (Italy)

Alla memoria di Carlo Cercignani

A differenza della meccanica quantistica, i cui fondamenti sono sempre stati al centro di un ininterrotto dibattito, gli aspetti concettuali della meccanica statistica non hanno attratto interessi così vasti; tra le eccezioni citiamo il bel libro di Emch e Liu[1]. In questo breve contributo discuteremo alcuni problemi concettuali della meccanica statistica, in particolare il ruolo del caos[2] e l'emergenza di proprietà collettive che appaiono quando il numero delle particelle del sistema è molto grande[2,3].

1 Dal microscopico al macroscopico

I sistemi macroscopici sono composti da un numero molto elevato (dell'ordine del numero di Avogadro $N_A \simeq 6.02 \cdot 10^{23}$) di particelle che, sotto opportune condizioni,¹ seguono le leggi di Newton della meccanica classica. In questa descrizione ogni particella è rappresentata dalla sua posizione \mathbf{q}_i e la sua velocità \mathbf{v}_i , che evolvono nel tempo secondo le leggi di Newton. In meccanica analitica invece della velocità si preferisce utilizzare l'impulso $\mathbf{p}_i = m\mathbf{v}_i$ e le equazioni di evoluzione sono determinate da una funzione del sistema, chiamata Hamiltoniana e solitamente indicata con H [4]. Lo stato di un sistema di N particelle è rappresentato, al tempo t , da un vettore $\mathbf{X}(t) \equiv (\mathbf{q}_1(t), \dots, \mathbf{q}_N(t), \mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t))$ in uno spazio \mathcal{M} di dimensione $6N$, che contiene gli stati microscopici del sistema e viene chiamato spazio delle fasi. Una traiettoria in \mathcal{M} rappresenta il susseguirsi di questi stati allo scorrere del tempo ed è determinata dalle equazioni di Hamilton:

$$\frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}_i} \quad (1)$$

con $i = 1, \dots, N$. Se la Hamiltoniana, che contiene l'interazione tra le particelle, non dipende esplicitamente dal tempo, allora l'energia è una quantità conservata

¹Per esempio in fluidi comuni a temperatura ambiente.

ed il moto si sviluppa su una ipersuperficie ad energia fissata. Notiamo che le equazioni (1) sono invarianti rispetto ad inversione temporale, cioè rispetto al seguente scambio di variabili:

$$\mathbf{q}_i \rightarrow \mathbf{q}_i, \quad \mathbf{p}_i \rightarrow -\mathbf{p}_i, \quad t \rightarrow -t . \quad (2)$$

Si immagini di far evolvere il sistema descritto dalle equazioni (1), a partire da una certa condizione iniziale $(\mathbf{q}_1(0), \dots, \mathbf{q}_N(0); \mathbf{p}_1(0), \dots, \mathbf{p}_N(0))$ fino ad un certo tempo $t > 0$. All'istante t si "inverta il tempo", cioè, lasciando invariate le posizioni $\mathbf{q}_1(t), \dots, \mathbf{q}_N(t)$, si invertano i momenti, sostituendo $\mathbf{p}_1(t), \dots, \mathbf{p}_N(t)$ con $-\mathbf{p}_1(t), \dots, -\mathbf{p}_N(t)$, e si faccia evolvere nuovamente il sistema; questa operazione è l'analogo matematico del proiettare un film all'indietro. Poiché le equazioni di Hamilton sono invarianti rispetto alla trasformazione di inversione temporale (2), l'evoluzione diretta e quella inversa sono ugualmente possibili: il sistema ripercorrerà all'indietro la sua storia e, dopo un tempo t , ritornerà nella stessa posizione iniziale ma con le velocità invertite.

A livello microscopico le osservabili del sistema, ovvero le grandezze accessibili a una misura diretta o indiretta, sono rappresentate da funzioni $A : \mathcal{M} \rightarrow \mathbb{R}$, definite nello spazio delle fasi, che associano un numero reale $A(\mathbf{X})$ ad ogni stato microscopico $\mathbf{X} \in \mathcal{M}$. A livello macroscopico il sistema è descritto da un piccolo numero di variabili termodinamiche (temperatura, pressione etc); inoltre si hanno comportamenti irreversibili: mescolando un litro di acqua calda (ad esempio a 50 gradi centigradi) uno di acqua fredda (ad esempio a 10 gradi centigradi) si ottengono due litri di acqua tiepida (a 30 gradi centigradi) e mai un litro a 55 gradi centigradi ed un altro a 5 gradi centigradi, nonostante questo sia compatibile con la conservazione dell'energia. Le equazioni macroscopiche, ad esempio le equazione dell'idrodinamica, riflettono questo comportamento e non sono reversibili.

Il problema concettuale e tecnico della meccanica statistica è come conciliare la termodinamica con la dinamica microscopica: data la dinamica microscopica, cioè l'Hamiltoniana del sistema, determinare le proprietà macroscopiche, ad esempio l'equazione di stato.

1.1 L'ipotesi visionaria di Boltzmann

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

$$\bar{A}(t_0, T) = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\mathbf{X}(t)) dt . \quad (3)$$

Il calcolo della media temporale \bar{A} richiede, in linea di principio, sia la conoscenza dello stato microscopico del sistema ad un certo istante, sia la determinazione

della corrispondente traiettoria nello spazio delle fasi. La richiesta è evidentemente impossibile quindi, se \bar{A} dipendesse in maniera molto forte dallo stato iniziale del sistema, non si potrebbero fare previsioni di tipo statistico, neanche trascurando la difficoltà di trovare la soluzione del sistema (1).

L'ipotesi ergodica di Boltzmann permette di superare questo ostacolo. Essa sostanzialmente afferma che se l'energia del sistema macroscopico è fissata, ogni possibile stato microscopico che abbia quella data energia è equiprobabile ad ogni altro che abbia la stessa energia. Più formalmente si può dire che ogni ipersuperficie di energia fissata è completamente accessibile a qualunque moto con la data energia[2,3,5]. Inoltre, il tempo medio di permanenza di ogni traiettoria in una data regione è proporzionale al volume della regione, e questo permette di introdurre una densità di probabilità $P_{mc}(\mathbf{X})$ (detta microcanonica).

Se le condizioni precedenti, che costituiscono appunto il nucleo dell'ipotesi ergodica, sono soddisfatte, segue che, se T è sufficientemente grande, la media in (3) dipende solo dall'energia del sistema ed assume quindi lo stesso valore su tutte le evoluzioni con uguale energia. L'ipotesi ergodica permette di scrivere:

$$\bar{A} \equiv \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} A(\mathbf{X}(t)) dt = \int A(\mathbf{X}) P_{mc}(\mathbf{X}) d\mathbf{X} \equiv \langle A \rangle. \quad (4)$$

La validità della precedente equazione ci libera contemporaneamente dalla necessità di determinare uno stato (iniziale) del sistema e di risolvere le equazioni del moto.

La densità di probabilità sulla superficie con energia fissata o, più precisamente, nello strato di energie comprese tra due valori vicini, E ed $E + \Delta$, è:

$$P_{mc}(\mathbf{X}) = \frac{1}{\Gamma_{\Delta}(E, V, N)} \quad , \quad se \quad E < H < E + \Delta$$

e nulla altrimenti, ove

$$\Gamma_{\Delta}(E, V, N) = \int_{E < H < E + \Delta} d^{3N} \mathbf{q} d^{3N} \mathbf{p} ,$$

è il volume dello spazio delle fasi contenuto tra le ipersuperfici $H = E$ ed $H = E + \Delta$.

A questo punto manca ancora un ultimo aspetto fondamentale: il legame che permette di connettere le proprietà termodinamiche a quelle meccaniche. Questo ponte concettuale (e tecnico) è dato dal "principio di Boltzmann":

$$S = k_B \ln \Gamma_{\Delta}(E, V, N) , \quad (5)$$

ove k_B è la costante di Boltzmann, $k_B = R/N_A$ ed R è la costante dei gas. Questa relazione, che è incisa (con notazione leggermente diversa) sulla tomba di Ludwig Boltzmann a Vienna, costituisce quella che in filosofia della scienza è chiamata la legge ponte, nella terminologia di Nagel[6], tra la termodinamica e la meccanica statistica nell'ensemble microcanonico. Aggiungendo la definizione (puramente termodinamica) di temperatura

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (6)$$

a partire dalla (5) si può ricavare tutta la termodinamica[5].

In molti libri di filosofia della scienza, ad esempio nello stesso Nagel[6], si trova scritto che la legge ponte tra meccanica e termodinamica è la connessione tra temperatura ed energia cinetica media. Questo a nostro avviso non è corretto. La sua validità è infatti limitata ad una certa classe di sistemi (gas monoatomici), inoltre l'energia cinetica è una grandezza puramente meccanica che non può in alcun modo rendere conto di proprietà fondamentale della temperatura, ed esempio il principio zero della termodinamica[7]. Al contrario la (5) è del tutto generale e mette in relazione il livello microscopico con quello macroscopico.

2 Perché la meccanica statistica funziona?

Se $N \gg 1$ si possono ottenere risultati molto generali ed è possibile introdurre tecniche di calcolo (e metodi di approssimazione) molto potenti che consentono lo studio dettagliato dei sistemi macroscopici[7]. La meccanica statistica è sicuramente una teoria di grande successo, e di questo nessuno dubita; ma non c'è un completo consenso sul perché funzioni tanto bene.

2.1 Ergodicità, meccanica analitica e caos

Una possibile proposta per giustificare il successo della meccanica statistica è la seguente: la dinamica è abbastanza “complicata” (caotica in linguaggio tecnico), quindi il sistema è ergodico e l'insieme microcanonico è dinamicamente giustificato. Una volta assunta la validità dell'insieme microcanonico, si può facilmente introdurre l'insieme canonico in cui l'energia può variare, etc. Rimane da capire se i sistemi siano genericamente ergodici oppure non lo siano.

Questo è un problema decisamente difficile che si intreccia con la meccanica analitica. Infatti, se esistessero integrali primi² oltre all'energia, il sistema risulterebbe sicuramente non ergodico: scegliendo come osservabile A uno degli integrali primi si avrebbe $\bar{A} = A(\mathbf{X}(0))$, che dipende dalla condizione iniziale $\mathbf{X}(0)$ ed è quindi generalmente diverso da $\langle A \rangle$.

Nel fondamentale lavoro sul problema dei tre corpi Poincaré ha dimostrato che, in generale (cioè a parte casi patologici o banali), un sistema Hamiltoniano non ammette integrali primi analitici oltre all'energia [4]. Nel 1923 Fermi generalizzando il teorema di Poincaré argomentò che i sistemi Hamiltoniani in genere sono ergodici.

Purtroppo Fermi si sbagliava, questo lo capì lui stesso in un suo importante lavoro numerico (FPU) in collaborazione con Pasta e Ulam[8, 9]. Un anno prima di questo lavoro, Kolmogorov aveva enunciato un importante teorema, che è ora noto con la sigla KAM, poiché la dimostrazione venne in seguito completata da Arnold e Moser. In modo molto informale si può dire che il teorema stabilisce che un sistema esprimibile come un sistema integrabile (in cui il moto è quasiperiodico) più una debole perturbazione, si comporta “sostanzialmente” come il sistema senza perturbazione³.

²Quantità costanti durante l'evoluzione del sistema.

³Il teorema, si può enunciare come segue:

Data una Hamiltoniana $H(\mathbf{I}, \phi) = H_0(\mathbf{I}) + \epsilon H_1(\mathbf{I}, \phi)$, con $H_0(\mathbf{I})$ sufficientemente regolare

Il FPU ed il teorema KAM mostrano in modo inequivocabile che un generico sistema Hamiltoniano non è ergodico, almeno da un punto di vista strettamente matematico. Tuttavia la connessione tra i risultati rigorosi della matematica e la fisica non è mai semplice e anche dopo oltre mezzo secolo la comprensione della rilevanza del KAM, e più in generale del caos, per la meccanica statistica non può considerarsi ancora completamente risolta[2,9], anche se questi lavori rimangono fondamentali, perché hanno in evidenza la relazione tra non-linearità, caos e meccanica statistica.

Per alcuni studiosi è proprio il caos l'ingrediente fondamentale che giustifica la validità della meccanica statistica. Ad esempio Prigogine[10] sostiene che *la nozione di caos porta a rivedere il concetto di "legge di natura"...* e che nei sistemi caotici *le traiettorie sono eliminate dalla descrizione probabilistica*. Ed ancora *L'irreversibilità o è vera ad ogni livello oppure non è vera mai: non può emergere dal nulla nel passaggio da un livello all'altro*.

La stessa idea è espressa da Driebe[11], in un acceso dibattito con Lebowitz[12] sui fondamenti della meccanica statistica:

Processi irreversibili sono osservati in sistemi con pochi gradi di libertà... La freccia del tempo non è dovuta a qualche approssimazione fenomenologica ma è una proprietà intrinseca dei sistemi caotici[11].

2.2 L' ergodicità non è veramente necessaria

Esiste una scuola di pensiero, che ha tra i suoi maggiori esponenti Khinchin e Landau, che considera tutta la problematica sull' ergodicità sostanzialmente irrilevante nel contesto della meccanica statistica, in quanto l' ipotesi ergodica sarebbe di fatto non necessaria per giustificare l' eq. (4) per osservabili fisicamente rilevanti. Questo punto di vista si basa sui fatti seguenti:

- a) nei sistemi che interessano la meccanica statistica, il numero di gradi di libertà è molto grande;
- b) la questione interessante per la meccanica statistica è la validità della (4) non per un' osservabile qualunque, bensì per le poche grandezze rilevanti per la termodinamica;
- c) è fisicamente accettabile ammettere che l'ergodicità sia violata in una regione "piccola" dello spazio delle fasi.

Le conclusioni ottenute da Khinchin, originariamente per sistemi di particelle non interagenti, ed estese da Mazur e van der Linden a sistemi di particelle interagenti con potenziali a corto raggio, sono riassunte nel seguente risultato[13]: nel limite $N \gg 1$, per una classe non banale di osservabili A la misura relativa (ovvero la probabilità rispetto alla densità di probabilità microcanonica P_{mc}) dei punti, sulla

e inoltre $\det |\partial^2 H_0(\mathbf{I})/\partial I_i \partial I_j| \neq 0$, se ϵ è piccolo allora sulla superficie di energia costante sopravvivono dei tori invarianti (che sono detti tori KAM e che risultano una piccola deformazione di quelli presenti per $\epsilon = 0$) in un insieme la cui misura tende a 1 quando $\epsilon \rightarrow 0$.

ipersuperficie di energia fissata, in cui \bar{A} è significativamente diverso da $\langle A \rangle$ è una quantità piccola ⁴.

Possiamo perciò dire che, nel limite $N \rightarrow \infty$, la (4) è valida per una classe interessante di funzioni, tranne che in una regione dello spazio delle fasi, che si fa sempre più piccola all'aumentare di N ; e questo indipendentemente dai dettagli della dinamica.

3 Who is the winner?

Nella sezione precedente abbiamo accennato a due posizioni nettamente diverse. Da una parte abbiamo il punto di vista “tradizionale”, risalente a Boltzmann e parzialmente formalizzato da Khinchin, che può essere così riassunto: *l'ingrediente che caratterizza la meccanica statistica è l'enorme numero di gradi di libertà*[14]. Dall'altra la scuola “moderna” cresciuta intorno a Prigogine ed i suoi collaboratori, che considera il caos come l'ingrediente fondamentale; per una dettagliata critica si veda il lavoro di Bricmont[15].

I risultati di Khinchin, pur molto importanti, non sono in grado di rispondere in modo definitivo a tutti i problemi sollevati dalla relazione fra termodinamica e meccanica statistica. Ad esempio, non sono in grado di dire cosa succederebbe a condizioni iniziali microscopiche “atipiche”, come quelle dette di non equilibrio, e, nel caso tutto funzioni, cioè che la (4) sia valida, quale sarebbe il tempo T necessario affinché la media (3) si avvicini adeguatamente al valore $\langle A \rangle$.

Il caos deterministico è certamente importante e la sua riscoperta ha permesso di riconsiderare alcune idee di fondo sulla rilevanza del determinismo e la descrizione statistica. Tuttavia capire la sua reale importanza per la validità della meccanica statistica, e dell'irreversibilità in particolare, non è cosa facile e si deve far ricorso a simulazioni numeriche[2,9].

Prima di discutere brevemente qualche risultato tecnico che permette di distinguersi (od almeno orientarsi) tra i diversi approcci, notiamo che i due punti di vista si differenziano nettamente, anche da un punto di vista filosofico. In termini un po' approssimativi, possiamo dire che l'impostazione di Prigogine è un esempio di riduzionismo nella sua forma più semplice: nel passaggio dalla meccanica alla

⁴Se l'osservabile A è esprimibile come somma di N termini, dipendenti ognuna dalle variabili di una sola particella

$$A = \sum_{i=1}^N f(\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i)$$

allora per sistemi con Hamiltoniana della forma

$$H = \sum_{n=1}^N H_n(\mathbf{q}_n, \mathbf{p}_n) + \sum_{n,n'} U(|\mathbf{q}_n - \mathbf{q}_{n'}|),$$

ove $U(r)$ è un potenziale di interazione a corto raggio, si ha

$$P \left(\frac{|\bar{A} - \langle A \rangle|}{|\langle A \rangle|} \geq C_1 N^{-1/4} \right) \leq C_2 N^{-1/4},$$

ove C_1 e C_2 sono costanti $O(1)$.

termodinamica non ci sarebbe molto di nuovo. Per Prigogine, infatti, le proprietà statistiche sono contenute nelle proprietà dinamiche, indipendentemente dal numero di gradi di libertà coinvolti. Al contrario, nella scuola tradizionale, si ha un elemento in più: il numero estremamente grande di gradi di libertà. Questo è il fatto fondamentale che permette *l'emergere*, nei sistemi macroscopici, di proprietà che sono del tutto assenti in sistemi piccoli.

Dettagliati calcoli numerici in sistemi Hamiltoniani mostrano in modo chiaro che il caos non è affatto un ingrediente fondamentale[2]. Ad esempio in catene di tanti oscillatori non lineari si osserva che il calore specifico misurato con medie temporali è in accordo con le previsioni della meccanica statistica anche quando il sistema non è rigorosamente ergodico. L'idea, apparentemente sensata, che il caos implichi buone proprietà statistiche non supera il controllo numerico e si rivela inconsistente, e questo anche in casi in cui i risultati di Khinchin non sono, matematicamente parlando, validi.

Concludiamo discutendo brevemente il problema dell'irreversibilità in cui, a nostro avviso, è essenziale considerare il problema dei livelli di realtà, cioè il grado di accuratezza o approssimazione con il quale si osserva un dato fenomeno. 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 nel film a proiettato al contrario, non si evidenzierà niente di anormale. Analogamente, non si nota niente di strano nel film proiettato al contrario se si limita l'osservazione a poche molecole. Solo guardando un numero elevato di molecole, si ha l'impressione di un comportamento innaturale.

Quanto precedentemente accennato lascia sperare che sia possibile dimostrare, entro opportuni limiti, l'irreversibilità dei fenomeni macroscopici, che riguardano un grande numero di particelle, a partire dalla dinamica microscopica. Partendo da un fondamentale lavoro di Grad del 1948 si è arrivati a formulare e dimostrare in modo rigoroso quanto intuito da Boltzmann. Tra i tanti che hanno partecipato a questo significativo progresso ricordiamo Carlo Cercignani, che ha dato contributi fondamentali alla meccanica statistica. Consideriamo un gas diluito di particelle interagenti con un potenziale a corto raggio, ad esempio possiamo pensare che le molecole siano sfere rigide di diametro σ , la sostanza del lavoro matematico[16] può essere riassunta, in modo molto informale, come segue:

Nel limite di Boltzmann-Grad:

$$N \rightarrow \infty, \quad \sigma \rightarrow 0 \quad e \quad N\sigma^2 \rightarrow \text{cost.} \quad (7)$$

ove N è il numero di molecole nell'unità di volume e σ è il diametro delle molecole e $N\sigma^2$ dà la frequenza di collisione, se la condizione iniziale del sistema è fuori dall'equilibrio termodinamico, dalle equazioni reversibili della meccanica microscopiche si ottengono in modo rigoroso le equazioni irreversibili che descrivono i sistemi macroscopici.

Questo risultato è in netto contrasto con quanto sostenuto dalla scuola di Prigogine. A prima vista può sembrare impossibile che qualcosa (l'irreversibilità) che

è assente per ogni sistema con N finito possa apparire nel limite $N \rightarrow \infty$. La cosa non è affatto sorprendente: è quello che succede nel caso dei limiti singolari. Per dare un'idea consideriamo l'equazione algebrica

$$\epsilon x^2 + x - 1 = 0$$

se $\epsilon = 0$ si ha una sola soluzione $x = 1$, se $\epsilon \neq 0$ ci sono due soluzioni: $x_{1,2} = (-1 \pm \sqrt{1 + 4\epsilon^2})/2\epsilon$; se $0 < \epsilon \ll 1$ abbiamo $x_1 = 1 + O(\epsilon)$ e $x_2 = -1/\epsilon + O(1)$. I risultati per $0 < \epsilon \ll 1$ sono drasticamente diversi da quelli per $\epsilon = 0$.

Abbiamo quindi che l'irreversibilità può essere vista come una proprietà emergente nel passaggio dal microscopico al macroscopico; ed è originata dal limite singolare $N \rightarrow \infty$, $\sigma \rightarrow 0$.

È impressionante l'accordo dei risultati rigorosi con quanto intuito da Boltzmann[16]:

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.

Come osservazione generale notiamo il fatto che quasi tutte le volte che si tenta un processo di riduzione tra due teorie ci si trova davanti ad un limite singolare in cui un parametro tende a zero[17], come esempi possiamo citare il passaggio:

- a) dalla meccanica alla termodinamica: $1/N \rightarrow 0$;
- b) dalla meccanica quantistica alla meccanica classica: $\hbar/A \rightarrow 0$, ove \hbar è la costante di Planck ed A l'azione classica del sistema;
- c) dall'ottica ondulatoria all'ottica geometrica: $\lambda/L \rightarrow 0$, ove λ ed L sono rispettivamente la lunghezza d'onda e la dimensione tipica del sistema .

Una delle poche eccezioni non banali di limite non singolare è il passaggio dalla relatività di Einstein alla meccanica newtoniana; in questo caso il parametro che tende a zero è v/c , ove c e v sono rispettivamente la velocità della luce e la velocità tipica del sistema.

4 Osservazioni finali

Concludiamo con alcune considerazioni generali su alcuni aspetti che sono, almeno parzialmente, ancora materia di dibattito.

4.1 La termodinamica è stata ridotta alla meccanica?

Alla fine di questa breve esposizione è naturale domandarci se c' è stata una vera riduzione della termodinamica alla meccanica. Prima di tentare una risposta ricapitoliamo brevemente lo schema proposto che, a nostro avviso, è sostanzialmente quello immaginato da Boltzmann. Gli ingredienti fondamentali della possibilità di una descrizione termodinamica dei sistemi macroscopici sono:

- I) l'ipotesi ergodica (3);

- II) la legge ponte, cioè il principio di Boltzmann (5);
- III) il grande numero di gradi di libertà coinvolti ($N \gg 1$);
- IV) la selezione di opportune condizioni iniziali.

Abbiamo visto che l'ipotesi ergodica non è strettamente vera, ma assumendo il punto III possiamo dire che è "moralmente vera". I punti III e IV sono fondamentali per far emergere i comportamenti collettivi, quali l'irreversibilità. Tentativamente possiamo dire che, nel linguaggio di Nagel, siamo in presenza di una riduzione del secondo tipo (tra teorie eterogenee). Notiamo che non solo c'è solo bisogno di una legge ponte, ma di qualcosa in più (assunzioni III e IV), solo in questo modo l'emergenza di nuove proprietà può avvenire. Sembra perciò appropriato parlare di un caso di emergenza debole[18].

È necessario tuttavia sottolineare come la grandezza del lavoro di Boltzmann non risieda tanto nell'aver "ridotto la termodinamica alla meccanica", quanto nell'aver compreso l'impossibilità di ricondurre l'irreversibilità alle sole leggi della meccanica. Lo straordinario contributo di Boltzmann fu proprio che, comprese a pieno la natura singolare dell'emergere dell'irreversibilità per la quale sono necessarie le assunzioni III e IV, e trovò una legge, l'equazione (5), che mette in relazione i due livelli di realtà e dunque anche i due linguaggi. Questa relazione ha aperto la via allo sviluppo della moderna meccanica statistica ed è profondamente diversa, e ben più importante, di quella che stabilisce la proporzionalità tra l'energia cinetica delle molecole e la temperatura. Ricordiamo che l'esistenza di una tale relazione era già chiara a Daniel Bernoulli, all'inizio del XVIII secolo, ma non è sufficiente per determinare, in modo coerente e generale, la connessione tra meccanica e termodinamica.

4.2 La meccanica statistica è falsificabile?

La domanda può sembrare provocatoria ma ci sembra che meriti una breve discussione. Il problema si potrebbe presentare nel seguente modo: dato un recipiente di volume V contenente N particelle interagenti con un potenziale noto $U(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)$, assumendo che esista una condizione di equilibrio termico a temperatura T , trovare il calore specifico, l'equazione di stato etc. Ad esempio per gas diluiti si ha la seguente equazione di stato:

$$\frac{p}{k_B T} = \rho + b_2(T)\rho^2 + b_3(T)\rho^3 + \dots \quad (8)$$

dove p è la pressione, $\rho = N/V$ è la densità ed i coefficienti del viriale b_2, b_3, \dots sono esprimibili in termini di $U(r)$. Una volta effettuati i calcoli si devono confrontare i risultati con l'esperimento.

In pratica non è possibile porsi il problema nella forma precedente, infatti anche assumendo che il problema sia classico, il potenziale $U(r)$ non è noto: ha un'origine quantistica e deve essere calcolato, almeno in linea di principio, dall'equazione di Schrödinger. È possibile ottenere una buona approssimazione solo in casi molto semplici, nella realtà si deve procedere in modo completamente diverso[19]. Si

comincia ipotizzando una forma specifica per $U(r)$, ad esempio per i liquidi semplici il potenziale di Lennard- Jones

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (9)$$

che contiene due parametri ϵ e σ . Una volta calcolati i coefficienti del viriale $b_2(T), b_3(T), \dots$ in termini di $U(r)$, dal confronto con i dati sperimentali si determinano i parametri ϵ e σ .

Questo procedimento è chiaramente autoconsistente e quindi la meccanica statistica potrebbe sembrare una teoria non falsificabile, ma questa conclusione non è corretta: la meccanica statistica è in grado di prevedere comportamenti non banali che possono essere controllati sperimentalmente. Possiamo citare la distribuzione di Maxwell-Boltzmann per la velocità delle molecole, l'esistenza delle transizioni di fase e l'universalità dei fenomeni critici. È interessante notare che in tutti i casi appena citati non è necessario conoscere il potenziale: la distribuzione di Maxwell-Boltzmann vale indipendentemente dalla forma di $U(r)$, mentre nei fenomeni critici solo alcune proprietà qualitative (classi di universalità) del potenziale sono rilevanti[7].

-
- 1- G.G. Emch and C. Liu, *The Logic of Thermostatistical Physics* (Springer Verlag, Berlin 2001)
 - 2- P. Castiglione, M. Falcioni, A. Lesne and A. Vulpiani, *Chaos and Coarse Graining in Statistical Mechanics* (Cambridge University Press, 2008)
 - 3- N. Zanghì, "I fondamenti concettuali dell' approccio statistico in fisica", in *La Natura delle Cose* Ed. V. Allori, M. Dorato, F. Laudisa e N. Zanghì, pp. 139 (Carocci Editore, Roma 2005)
 - 4- A. Fasano e S. Marmi, *Meccanica analitica* (Bollati, Torino 2002).
 - 5- C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann: the man who trusted atoms* (Oxford University Press, 1998)
 - 6- E. Nagel, *La struttura della scienza* (Feltrinelli, Milano 1984)
 - 7- L. Peliti, *Appunti di Meccanica Statistica* (Bollati, Torino 2003).
 - 8- E. Fermi, J. Pasta and S. Ulam, "Studies of Nonlinear Problems", Document LA-1940 (May 1955).
 - 9- M. Falcioni e A. Vulpiani, "Il contributo di Enrico Fermi ai sistemi non lineari" in *Conoscere Fermi*, Ed. C. Bernardini e L. Bonolis pp. 274 (SIF, Bologna 2001)
 - 10- I. Prigogine, *Les Lois du Chaos* (Flammarion, Paris 1994)
 - 11- D.J. Driebe, "Is Boltzmann entropy time's arrow's archers?" *Physics Today*, November 1994, pp. 13 (1994)
 - 12- J.L. Lebowitz, "Boltzmann's entropy and time's arrow" *Physics Today*, September 1993, pp. 32 (1993)
 - 13- A.I. Khinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics* (Dover Publications Inc., New York 1949)
 - 14- H. Grad, "Levels of Description in Statistical Mechanics and Thermodynamics", in *Delaware Seminar in the Foundations of Physics*, Ed. M. Bunge pp. 49 (Springer-Verlag, Berlin 1967)

- 15- J. Bricmont, "Science of chaos or chaos in science?" *Ann. New York Ac. Sciences* **775**, 131 (1996)
- 16- C. Cercignani, R. Illner and M. Pulvirenti, *The Mathematical Theory of Dilute Gases* (Springer-Verlag, Berlin 1994)
- 17- R.W. Batterman, *The Devil in the Details* (Oxford University Press, 2001).
- 18- M. Bedau and P. Humphreys (Editori), *Emergence: contemporary readings in philosophy and science* (Cambridge University Press, 2006)
- 19- J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press Inc, London 1986)