

## PREMESSA

L'evidenza empirica pone il seguente quesito fondamentale, indicato talvolta come “*Legge "0" della Termodinamica*”: in quale senso un sistema isolato (cioè conservativo), che consiste di un grandissimo numero  $N$  di particelle, raggiunge l'equilibrio termico, in cui tutte le variabili macroscopiche acquistano valori praticamente stazionari, a meno di piccole fluttuazioni. Storicamente, la soluzione di questo problema fu alla base della creazione della Meccanica Statistica da parte di Ludwig Boltzmann, il quale, per primo, seppe indicare in che modo il comportamento irreversibile di un sistema macroscopico possa essere riconciliabile con un modello meccanico microscopico rigorosamente reversibile.

Un apparente conflitto con le leggi della dinamica classica era suggerito dal cosiddetto *teorema di ricorrenza* di Poincarè. Per un sistema conservativo, il moto del suo  $\Gamma$ -punto (punto rappresentativo nello spazio delle fasi  $\Gamma$  di dimensione  $2n$ ) resta sulla superficie ad energia costante  $H(p_1, \dots, p_n; q_1, \dots, q_n) = E$ , dove  $H$  è la Hamiltoniana ed  $E$  l'energia totale; il moto è limitato negli impulsi dalla energia totale finita  $E$  e dalla energia potenziale attrattiva limitata inferiormente, nelle coordinate dal volume finito entro cui le molecole sono racchiuse. Per un siffatto sistema meccanico, a partire da un punto  $P$  sulla superficie ad energia costante, il teorema afferma che, per ogni regione intorno a  $P$ , esiste un intervallo temporale  $T$  entro cui il  $\Gamma$ -punto del sistema ritornerà nella regione medesima.

La soluzione che Boltzmann e Gibbs diedero dell'apparente paradosso fu la seguente: *esistono due livelli di osservazione e descrizione di un sistema, quello molecolare o microscopico e quello termodinamico o macroscopico*. L'equilibrio termico di un sistema è una nozione macroscopica, la cui descrizione è caratterizzata da un piccolo numero (rispetto ad  $N$ ) di quantità macroscopiche; per la sua descrizione non è necessario, e neppure utile, conoscere con precisione il cammino del  $\Gamma$ -punto sulla superficie ad energia costante. Una illustrazione elementare, ma illuminante, dei

concetti sopra esposti è data dalla trattazione di Boltzmann del sistema macroscopico più semplice: un gas ideale. Nel seguito di questa Premessa farò essenzialmente riferimento alle considerazioni contenute nel primo capitolo del libro di G.E. Uhlenbeck e G.W. Ford, “*Lectures in Statistical Mechanics*”, American Mathematical Society, Providence (1963).

Consideriamo dunque una mole di gas monoatomico, in una condizione in cui si possano trascurare le forze interatomiche (bassa pressione ed alta temperatura). Le proprietà macroscopiche di un tale sistema, che supporremo isolato, sono determinate dalla energia totale  $E$ , dal volume  $V$  del recipiente in cui è racchiuso e dalla distribuzione degli  $N$  punti che rappresentano le coordinate e gli impulsi degli  $N$  atomi del gas nello spazio delle fasi  $\mu$  a 6 dimensioni di un singolo atomo: chiameremo questa la  $\mu$ -distribuzione. Per assegnare questa  $\mu$ -distribuzione di un numero finito  $N$  di punti, si deve dividere lo spazio  $\mu$  (limitato in quanto  $V$  ed  $E$  sono fissati) in un grande numero  $M$  di celle “fisicamente infinitesime”  $\omega_1, \dots, \omega_M$  e determinare, ad ogni istante, i numeri  $N_1, \dots, N_M$  di atomi in queste celle. Con il termine “fisicamente infinitesime” si suole indicare la seguente approssimazione: da una parte, i numeri di occupazione  $N_i$  delle celle devono essere molto grandi, macroscopici. D'altra parte, essendo  $E \pm \Delta E$  il valore misurato della energia totale con relativo errore, la variazione dei valori dell'energia dei singoli atomi all'interno di ogni cella deve essere così piccola che, comunque si scelga l'energia di un atomo della cella come riferimento, l'energia totale risultante resti in accordo con il valore misurato entro l'errore sperimentale. Dal punto di vista empirico macroscopico, è dunque più appropriato parlare di *corteccia energetica* nello spazio delle fasi  $\Gamma$ , la regione compresa fra le due superficie ad energia costante di energie  $E \pm \Delta E$ .

Risulta evidente che la  $\mu$ -distribuzione (descrizione macroscopica) descrive lo stato del gas con molto minore dettaglio di quanto si abbia specificando il  $\Gamma$ -punto (descrizione microscopica). Infatti, mentre ogni  $\Gamma$ -punto individua una sola  $\mu$ -distribuzione, è semplice vedere che ad una fissata  $\mu$ -distribuzione corrisponde una intera regione nello spazio delle fasi  $\Gamma$ , il cui volume è dato

da<sup>◇</sup>

$$W = N! \prod_{i=1}^M \frac{\omega_i^{N_i}}{N_i!} . \quad (1)$$

*Prova.* La  $\mu$ -distribuzione  $\{(N_i, \omega_i)\}$ ,  $i = 1, \dots, M$  non cambia se muoviamo gli atomi all'interno delle rispettive celle, da cui il fattore

$$\prod_{i=1}^M \omega_i^{N_i} .$$

Inoltre, la  $\mu$ -distribuzione non varia se si scambiano due atomi da due diverse celle, ciò che dà il fattore

$$\frac{N!}{\prod_{i=1}^M N_i!} ,$$

da cui segue la (1). C.V.D.

I numeri di occupazione  $N_i$  sono poi ovviamente vincolati a soddisfare le relazioni

$$\sum_{k=1}^M N_k = N \quad , \quad \sum_{k=1}^M N_k \epsilon_k = E \quad , \quad (2)$$

dove  $\epsilon_k$  è la energia di riferimento per i singoli atomi della  $k$ -esima cella; si osservi che è sempre possibile scegliere le  $\epsilon_k$  tali da soddisfare la seconda delle equazioni (2), grazie alla approssimazione di celle "fisicamente infinitesime". Le porzioni di corteccia energetica corrispondenti alle diverse  $\mu$ -distribuzioni occuperanno un volume dello spazio delle fasi  $\Gamma$ , la cui misura sarà indicata con  $W[\{N_i; \omega_i\}]$ . Vale allora il seguente

*Teorema:* se gli  $N_k$ ,  $k = 1, \dots, M$  sono molto grandi, la  $\mu$ -distribuzione di Maxwell-Boltzmann (MB)

$$N_i^* = A \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad , \quad (3)$$

---

<sup>◇</sup> Ricordiamo (vedi paragrafo I.1.) che il volume di una regione nello spazio delle fasi è un invariante canonico e, pertanto, non cambia al trascorrere del tempo.

dove  $A$  e  $\beta$  sono costanti, corrisponde ad un volume di misura  $W^*[\{N_i^*; \omega_i\}]$  che occupa la quasi totalità della corteccia energetica.

*Prova.* Dalla formula asintotica di Stirling per la funzione gamma di Eulero

$$\log \Gamma(z) = z \log z - z + \mathcal{O}(\log z) \quad , \quad (4)$$

valida per  $|z|$  grande, si ricava la espressione asintotica per la quantità  $\log W[\{N_i; \omega_i\}]$  e cioè

$$\log W \approx N \log N - \sum_{i=1}^M N_i \log \frac{N_i}{\omega_i} \quad . \quad (5)$$

Cerchiamo i punti stazionari di quest'ultima espressione, tenendo conto dei vincoli (2); dalla funzione

$$\begin{aligned} \psi(N_1, \dots, N_M) = & N \log N - \sum_{i=1}^M N_i \log \frac{N_i}{\omega_i} \\ & + \alpha \left( \sum_{i=1}^M N_i - N \right) - \beta \left( \sum_{i=1}^M N_i \epsilon_i - E \right) \quad , \end{aligned} \quad (6)$$

si ricava subito

$$\frac{\partial \psi}{\partial N_i} = -\log \frac{N_i}{\omega_i} - 1 + \alpha - \beta \epsilon_i \quad , \quad (7)$$

da cui i valori stazionari

$$\log \frac{N_i^*}{\omega_i} = \alpha - 1 - \beta \epsilon_i \quad , \quad (8)$$

e pertanto

$$N_i^* = A \omega_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad , \quad A = e^{\alpha-1} \quad . \quad (9)$$

Le derivate seconde ci assicurano che i valori stazionari corrispondono ad un massimo in quanto

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial N_i \partial N_j} = -\frac{1}{N_i} \delta_{ij} \quad ; \quad (10)$$

dunque

$$\log W = \log W^* - \frac{N}{2} \left[ \sum_{k=1}^M \frac{N_k^*}{N} \left( \frac{\Delta N_k}{N_k^*} \right)^2 \right] + \dots \quad , \quad (11)$$

dove  $\Delta N_k \equiv N_k - N_k^*$ , da cui

$$\frac{W}{W^*} \approx \exp \left[ -\frac{N}{2} \sum_{k=1}^M \frac{N_k^*}{N} \left( \frac{\Delta N_k}{N_k^*} \right)^2 \right] \quad . \quad (12)$$

Tipicamente  $N \sim \mathcal{N}_A \equiv$  numero di Avogadro  $= 6.02 \times 10^{23}$  atomi/mole e, di conseguenza, la conclusione è che la distribuzione di Maxwell–Boltzmann  $N_k^*$ ,  $k = 1, \dots, M$  insieme agli stati per cui

$$\sum_{k=1}^M N_k^* \left( \frac{\Delta N_k}{N_k^*} \right)^2 \leq 1 \quad (13)$$

occupano la quasi totalità della corteccia energetica. C.V.D.

Possiamo allora, con Boltzmann, identificare le  $\mu$ -distribuzioni che soddisfano la (13) con lo stato di equilibrio termico del gas, mentre tutte le altre  $\mu$ -distribuzioni corrisponderanno agli stati macroscopici di non equilibrio. Infatti, se si **assume** che, nel moto del  $\Gamma$ -punto sulla superficie ad energia costante, non vi sia alcuna preferenza per una qualunque porzione della superficie stessa e che, nel corso del tempo, ogni parte accessibile venga raggiunta, allora è estremamente plausibile che il periodo di tempo  $t(A)$ , durante il quale il  $\Gamma$ -punto si trova all'interno di una regione A sia essenzialmente determinato dalla grandezza dell'area di A. Si può altresì comprendere come non vi sia incompatibilità tra tempo di *ricorrenza* e tempo di *rilassamento*: il primo corrisponde al tempo impiegato dal  $\Gamma$ -punto per visitare la superficie ad energia costante e ritornare in prossimità del punto di partenza, in accordo con il teorema di Poincarè, il secondo corrisponde invece al tempo impiegato da una osservabile fisica macroscopica per raggiungere il suo valore d'equilibrio termodinamico. Ora,

per un  $\text{cm}^3$  di idrogeno a  $0^\circ\text{C}$ , il tempo di ricorrenza si può ragionevolmente stimare (vedi G. Gallavotti, “*Meccanica Statistica*”, Quaderni CNR, Firenze (1995)) dell’ordine di  $10^{-14} \times 10^{10^{19}}$  sec, un periodo enormemente più lungo dell’età dell’Universo. D’altra parte, il tempo di rilassamento sarà, per quanto sopra esposto, dell’ordine di  $[(W_{\text{totale}} - W^*)/W_{\text{totale}}]$  sec, dove  $W_{\text{totale}}$  indica il volume dell’intera corteccia energetica. Risulta dunque del tutto plausibile una relazione del tipo  $T_{\text{rilassamento}} = \varepsilon T_{\text{ricorrenza}}$ , dove  $\varepsilon$  tende molto rapidamente a zero con il crescere del numero  $n$  dei gradi di libertà del sistema.

Vedremo nel seguito in che modo si possano generalizzare i concetti sopra esposti a sistemi macroscopici qualunque.