

TEOREMA H DI BOLTZMANN

D. Giusti[^] – V. G. Molinari*

[^] ENEA, C.R.E. "E. Clementel", via Martiri di Monte Sole, 4, Bologna, Italia

* UNIVERSITA' DI BOLOGNA, Laboratorio di Ingegneria Nucleare di Montecuccolino, via dei Colli, 16 Bologna, Italia

Il teorema H è stato presentato da Boltzmann nel 1872 in connessione con il problema dell'approccio all'equilibrio termodinamico di un sistema dinamico. Oggi esistono diverse versioni di questo teorema che possono essere suddivise in dinamiche o statiche. La dimostrazione che noi daremo è basata sull'equazione di Boltzmann (punto di vista dinamico).

Tramite il teorema H, che è considerato uno tra i più importanti successi delle scienze fisiche, si stabilisce un collegamento fra le leggi della meccanica e le funzioni termodinamiche.

§ 1. Teorema H: stato omogeneo

Consideriamo un sistema dinamico costituito da un solo tipo di particelle che supponiamo posseggano solo energia di traslazione e non siano soggette ad alcuna forza esterna. Inoltre facciamo l'ipotesi che la funzione di distribuzione f sia indipendente da \vec{r} , cioè che il sistema sia in uno stato omogeneo. Sotto questa ipotesi l'equazione di Boltzmann diviene

$$\frac{\partial f_A}{\partial t} = \int (f'_A f'_B - f_A f_B) g S(\chi) \sin \chi d\chi d\phi d\vec{v}_B = \left(\frac{\partial f_A}{\partial t} \right)_{coll}, \quad (1)$$

dove per convenienza abbiamo indicato con gli indici A e B le funzioni della velocità che si riferiscono agli elementi tipici $d\vec{v}_A$ e $d\vec{v}_B$.

Condizione sufficiente affinché $\frac{\partial f_A}{\partial t} = 0$, cioè condizione sufficiente per una soluzione di equilibrio della (1) è chiaramente

$$f'_A f'_B = f_A f_B \quad (2)$$

Vogliamo dimostrare che la (2) è anche condizione necessaria affinché f sia la distribuzione di equilibrio.

Per far questo Boltzmann ha introdotto la funzione H così definita

$$H(t) = \int f \ln f \, d\vec{v} \quad (3)$$

dove l'integrazione è estesa a tutto lo spazio delle velocità per cui H non è funzione di \vec{v} e, per le ipotesi fatte, neanche di \vec{r} , ma solo di t . Inoltre, dato che H dipende solo da $f(\vec{v}, t)$, *condizione necessaria per lo stato stazionario è che $\frac{dH}{dt} = 0$; cioè perché f non dipenda da t* necessariamente deve essere $\frac{dH}{dt} = 0$. Poiché si vede bene che se H dipende da t , allora anche f dipende da t .

Addentrandonci più nel dettaglio, anche se l'integrale (3) non dipende dal tempo, l'integrando *potrebbe* dipendere dal tempo.

Viceversa, se l'integrale dipende dal tempo, allora siamo sicuri che l'integrando dipenderà dal tempo. Mostrando quindi che l'integrale *dipende* dal tempo (e cioè l'integrando *ne dipende*) *solo se non* si verifica l'uguaglianza espressa dall' Eq. (2). Allora si dimostra che questa condizione, già mostrata sufficiente per l'equilibrio, è anche necessaria.

Procediamo quindi con la dimostrazione.

Se consideriamo $d\vec{v}_A$ come elemento tipico, avremo:

$$\frac{dH}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} (f_A \ln f_A) d\vec{v}_A = \int \left[\ln f_A \frac{\partial f_A}{\partial t} + \frac{f_A}{f_A} \frac{\partial f_A}{\partial t} \right] d\vec{v}_A = \int (1 + \ln f_A) \frac{\partial f_A}{\partial t} d\vec{v}_A \quad (4)$$

Sostituiamo l'espressione di $\frac{\partial f_A}{\partial t}$ data dalla (1) nella (4) ;

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \ln f_A) (f'_A f'_B - f_A f_B) g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_B d\vec{v}_A \quad (5)$$

Osserviamo che $\frac{dH}{dt}$ dato dalla (4) è indipendente dall'elemento tipico che consideriamo. Così se prendiamo come elemento tipico $d\vec{v}_B$ nell'integrale di (4) otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \int (1 + \ln f_B) (f'_B f'_A - f_B f_A) g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_A d\vec{v}_B \quad (6)$$

Sommiamo la (5) con la (6) e dividiamo per 2 ;

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int [2 + \ln(f_A f_B)] (f'_A f'_B - f_A f_B) g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_A d\vec{v}_B . \quad (7)$$

Possiamo ripetere i passaggi che ci hanno portato alla (7) considerando successivamente come elementi tipici $d\vec{v}'_A$ e $d\vec{v}'_B$; ricordando che $g = g'$ e $d\vec{v}_A d\vec{v}_B = d\vec{v}'_A d\vec{v}'_B$ otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \int [2 + \ln(f'_A f'_B)] (f_A f_B - f'_A f'_B) g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_A d\vec{v}_B , \quad (8)$$

che è analoga alla (7) , ma con gli apici scambiati.

Se sommiamo la (7) con la (8) e dividiamo per 2 otteniamo

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int \ln \frac{f_A f_B}{f'_A f'_B} (f'_A f'_B - f_A f_B) g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_A d\vec{v}_B , \quad (9)$$

Notiamo ora quanto segue :

se $f_A f_B > f'_A f'_B$, si ha che $\ln \frac{f_A f_B}{f'_A f'_B}$ è positivo mentre $(f'_A f'_B - f_A f_B)$ è negativo.

Viceversa:

se $f_A f_B < f'_A f'_B$, si ha che $\ln \frac{f_A f_B}{f'_A f'_B}$ è negativo mentre $(f'_A f'_B - f_A f_B)$ è positivo.

Quindi l'integrando della (9) è sempre negativo o nullo, e

$$\frac{dH}{dt} \leq 0 \quad , \quad (10)$$

cioè H non può mai crescere, e la sua derivata temporale si annulla solo quando l'integrando è zero. Questo risultato è conosciuto come "Teorema H " di Boltzmann.

Poiché H non può decrescere indefinitamente, essendo limitata inferiormente (come vedremo più avanti), deve tendere a un limite, corrispondente allo stato del sistema per cui è: $\frac{dH}{dt} = 0$. Questo stato si ha solo se è verificata la (2) che è quindi condizione necessaria affinché $\frac{dH}{dt} = 0$. Ma la (2) è anche condizione sufficiente perché sia $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$, e quindi lo stato del sistema verso cui tende H è lo stato stazionario. D'altra parte $\frac{dH}{dt} = 0$ è condizione necessaria per lo stato stazionario e perciò $(f'_A f'_B = f_A f_B)$ è condizione necessaria oltre che sufficiente perché sia $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$.

Possiamo quindi concludere che la soluzione dell'equazione

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \int (f'_A f'_B - f_A f_B) g S(\chi) \sin \chi d\chi d\phi d\vec{v}_B = 0 \quad (11)$$

è data dalla (2) che si può anche scrivere

$$\ln f' + \ln f'_B = \ln f + \ln f_B \quad (12)$$

Dimostriamo ora che H è limitata inferiormente.

Dalla definizione di H , Eq.(3), si ha che $H = -\infty$ solo se l'integrale triplo $\int f \ln f d\vec{v}$ diverge. Notiamo che per $v \rightarrow \infty$ si ha che $f \rightarrow 0$, $\ln f \rightarrow -\infty$, $f \ln f \rightarrow 0$ e che $f \ln f$ è limitato in tutto lo spazio della velocità.

Ricordiamo ora che la funzione di distribuzione f , in considerazione del suo significato fisico, deve soddisfare a determinate esigenze matematiche anche per poter calcolare i parametri macroscopici che caratterizzano un sistema dinamico, parametri che sono direttamente misurabili. In effetti, è importante riconoscere che il risultato di Boltzmann ha il carattere di un teorema di *meccanica statistica* che fornisce una ragionevole previsione del comportamento futuro di un sistema dinamico piuttosto che un teorema di *meccanica esatta* che dovrebbe dare una previsione esatta del comportamento del sistema in base a precise condizioni iniziali. Non aver compreso questa distinzione ha portato a paradossi e ha impedito un giusto apprezzamento del risultato ottenuto da Boltzmann.

Così, per esempio, oltre a tendere a zero per $v \rightarrow \infty$, f deve essere tale per cui l'integrale

$$\int f \frac{1}{2} m v^2 d\vec{v} \quad (13)$$

deve essere finito in quanto rappresenta l'energia totale di traslazione delle particelle del sistema che, naturalmente, deve essere finita.

Da questo risultato possiamo arguire che l'integrale Eq. (13) potrebbe divergere solo se, $-\ln f$ tende a infinito più rapidamente di v^2 . Questo implica che la funzione di distribuzione tende a zero più rapidamente di e^{-v^2} per $v \rightarrow \infty$.

Partiamo da queste considerazioni per assumere, in generale, che $-\ln f$ tende a infinito per $v \rightarrow \infty$ come v^α con $\alpha \geq 2$.

Avremo pertanto

$$H(t) = \int f \ln f d\vec{v} \propto - \int e^{-v^\alpha} v^\alpha d\vec{v} = -4\pi \int_0^\infty e^{-v^\alpha} v^{\alpha+2} dv = -\frac{4\pi}{\alpha} \Gamma\left(1 + \frac{3}{\alpha}\right) \quad (14)$$

dove Γ è la funzione Gamma così definita

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx \quad (15)$$

Per $\alpha = 2$ si ha

$$I = -2\pi\Gamma\left(2 + \frac{1}{2}\right) \quad (16)$$

L'Eq.(14) dimostra che, per $\alpha \geq 2$ la funzione H è limitata inferiormente.

Dalla Eq.(2), ricordando che per gli urti diretti e inversi

$$d\vec{v}_A d\vec{v}_B = d\vec{v}'_A d\vec{v}'_B \quad , \quad |\vec{g}| = |\vec{g}'| \quad , \quad \chi = \chi' \quad \text{e} \quad \phi = \phi' \quad , \quad \text{si ha}$$

$$f_A f_B g S(\chi) \text{sen} \chi d\chi d\phi d\vec{v}_A d\vec{v}_B = f'_A f'_B g' S(\chi') \text{sen} \chi' d\chi' d\phi' d\vec{v}'_A d\vec{v}'_B \quad (17)$$

Ricordiamo che per urti diretti intendiamo le interazioni binarie che trasferiscono le particelle interagenti A e B dagli elementi dello spazio delle velocità $d\vec{v}_A$ e $d\vec{v}_B$ agli elementi $d\vec{v}'_A$ e $d\vec{v}'_B$ rispettivamente; per urti inversi quelli che trasferiscono le particelle A e B da $d\vec{v}'_A$ e $d\vec{v}'_B$ a $d\vec{v}_A$ e $d\vec{v}_B$. La (14) esprime il fatto che all'equilibrio il numero di urti diretti è, nell'unità di tempo, uguale al numero di urti inversi. Abbiamo perciò che, se la funzione di distribuzione è quella dello stato stazionario di equilibrio, non solo il totale degli urti non produce effetti essendo $\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = 0$ ma, dall'Eq.(14), l'effetto di ogni tipo di urto è esattamente bilanciato dall'effetto del processo inverso. L'equilibrio espresso dalla (14) è un

esempio di *"bilancio dettagliato"* che, per effetto di questo risultato, viene ora adottato come principio generale della meccanica statistica per tutti gli stati di equilibrio.

§ 2. Significato della funzione H

Lo stato di un sistema può essere definito sia in ambito dinamico, sia in ambito termodinamico. La differenza fra il concetto di stato dinamico e quello di stato termodinamico è che nel primo caso è necessario avere la conoscenza dettagliata della posizione e del moto di tutte le particelle che compongono il sistema, mentre nel secondo caso lo stato è definito solo da un piccolo numero di parametri, come la temperatura, la pressione e così via..

E' quindi evidente che a uno stato termodinamico corrisponde un gran numero di stati dinamici. Va però ricordato che il numero di stati dinamici può essere diverso per ciascuno stato termodinamico e che la meccanica statistica stabilisce dei criteri per assegnare questi stati.

Va precisato inoltre che, maggiore è il numero di stati dinamici che contribuiscono alla formazione di un certo stato termodinamico, più, se tutti i singoli stati dinamici sono da considerarsi equiprobabili, è probabile che quest'ultimo possa sussistere. Questa probabilità è usualmente indicata con la lettera w ; in realtà w è solo proporzionale alla probabilità.

Si ha comunque che, maggiore è il valore di w di un certo stato termodinamico, maggiore è la probabilità che questo stato si verifichi.

Per quanto riguarda la teoria cinetica, ricordiamo che la grandezza fondamentale di questa teoria è la funzione di distribuzione; tramite questa funzione è possibile sia determinare lo stato termodinamico, in quanto da essa si possono ricavare tutti i parametri macroscopici, sia risalire a tutti gli stati dinamici ad essa corrispondenti, essendo i microstati insiti in essa. Inoltre nel contesto della teoria cinetica, e solo di essa, i parametri macroscopici sono ricavati in funzione dello spazio e del tempo, ricorrendo ad equazioni che ne determinano l'evoluzione.

Si può quindi asserire che la teoria cinetica fornisce, grazie all'ipotesi atomica, una descrizione causale nello spazio e nel tempo anche per i fenomeni termodinamici.

Più in particolare, nell'ambito della teoria cinetica, la probabilità di un certo stato viene messa in relazione con un'opportuna funzione, appunto la funzione H , che dipende dallo spazio e dal tempo.

Per quanto riguarda il suo significato, possiamo distinguere due aspetti:

uno che potremmo chiamare matematico, un altro che potremmo chiamare fisico.

a) Significato matematico

Per chiarire il significato matematico della funzione H ritorniamo a quanto abbiamo accennato prima: ad ogni stato termodinamico o macrostato del sistema corrispondono in generale un gran numero di stati dinamici o microstati chiamati da Boltzmann *complezioni*. Sembra naturale assumere che ad ogni tempo il sistema si trovi con uguale probabilità in uno qualunque di questi microstati. Questa ipotesi che è alla base della meccanica statistica, è assunta come un postulato, precisamente come il postulato di *uguale probabilità a priori* per tutti i microstati ... consistenti con un dato macrostato.

Fatta questa premessa, consideriamo un sistema omogeneo costituito da N particelle identiche contenute in un volume sufficientemente grande affinché N sia molto elevato.

Al fine di esprimere il numero di microstati in termini di numero di permutazioni delle particelle (che sono considerate distinguibili, per esempio le particelle vengono numerate) dividiamo lo spazio delle velocità in volumetti di uguali dimensioni (celle) che indichiamo con Δv_i

con $i = 1, 2, 3 \dots$

Avremo pertanto che

$$\int_{\Delta v_i} f(\vec{v}) d\vec{v} = N_i \Delta v \quad (1)$$

dà il numero di particelle contenute nella i -esima cella con il vincolo che

$$\sum_i N_i \Delta v = N \quad (2)$$

Si ha così che la funzione di distribuzione è sostituita da un gran numero di numeri interi che, come abbiamo detto, prendono il nome di *complezioni*. Ricordiamo ora che nello spazio delle fasi Γ il macrostato del sistema considerato è rappresentato da un punto. Poiché le particelle sono identiche, lo stato del sistema è invariante rispetto alle permutazioni delle particelle stesse; tuttavia, se cambiamo la numerazione delle particelle, che equivale a compiere una permutazione, lo stato del sistema è rappresentato da un nuovo punto. Ad ogni permutazione corrisponde un nuovo punto nello spazio Γ .

Perciò, ad un definito stato macroscopico del sistema possono corrispondere $N!$ punti nello spazio delle fasi Γ .

Anche le $N_i \Delta v$ particelle della i -esima cella possono essere permutate in $(N_i \Delta v)!$ modi. Dobbiamo però osservare che le permutazioni fra particelle della stessa cella non fanno cambiare il punto rappresentativo del sistema nello spazio Γ .

Quindi, il prodotto

$$P = (N_1 \Delta v)! (N_2 \Delta v)! (N_3 \Delta v)! \dots = \prod_i (N_i \Delta v)! \quad (3)$$

esprime il numero di permutazioni che possono essere compiute all'interno di ciascuna cella senza che cambi il punto rappresentativo anche nello spazio Γ dello stato macroscopico del sistema.

Quindi i punti rappresentativi del macrostato del sistema considerato nello spazio Γ non saranno $N!$, ma un numero inferiore. Maggiore è P e minore è il numero di punti in Γ che rappresentano il macrostato; quindi il macrostato ha minore probabilità di sussistere vista la uguale probabilità a priori dei microstati.

Per quantificare in modo conveniente per il nostro fine, cioè per dare un significato matematico alla funzione H , introduciamo la grandezza w

$$w = \frac{N!}{P} \quad (4)$$

che chiamiamo *probabilità relativa* e che esprime il rapporto fra il massimo possibile di permutazioni (e quindi di microstati) quando non vi siano vincoli che le limitano e il

numero P che vincola questa libertà di permutazioni.

w è collegata quindi con la probabilità che vi siano $N_1\Delta v$ particelle nella prima cella, $N_2\Delta v$ nella seconda, e così via.

Va anche ricordato che in un sistema isolato possono, (o meglio, è molto più probabile) avere luogo solo quelle trasformazioni spontanee che fanno evolvere il sistema verso stati con più alta probabilità, cioè con maggiore w . Inoltre, facendo riferimento all' Eq.(1) si ha che w è determinato dalla funzione di distribuzione e quindi, come abbiamo già detto, nella funzione di distribuzione $f(\vec{v})$ sono insiti tutti i microstati.

Maggiore è w e maggiore sarà il suo logaritmo essendo il logaritmo una funzione monotona. Allora conviene, per il fine che ci siamo proposti, considerare il logaritmo naturale di w

$$\ln w = \ln \frac{N!}{P} \quad (5)$$

e, poiché il numero di particelle $N_i\Delta v$ è molto elevato, possiamo usare la ben nota formula di Stirling per grandi numeri

$$p! = \sqrt{2\pi p} \left(\frac{p}{e}\right)^p \quad (6)$$

dove e è la base dei logaritmi naturali mentre p è un numero arbitrario molto elevato. Abbiamo così che

$$\begin{aligned} \ln(N_i\Delta v)! &= \frac{1}{2} \ln(N_i\Delta v\pi) + N_i\Delta v[\ln(N_i\Delta v) - 1] = \\ &= \ln N_i \left(N_i\Delta v + \frac{1}{2}\right) + N_i\Delta v(\ln\Delta v - 1) + \frac{1}{2}(\ln\Delta v + \ln 2\pi) \end{aligned} \quad (7)$$

e, se trascuriamo $\frac{1}{2}$ rispetto al numero molto grande $N_i\Delta v$, otteniamo

$$\ln w = \ln N! - \sum_i \ln(N_i\Delta v)! = -\Delta v \sum_i N_i \ln N_i + C \quad (8)$$

con la costante C data da

$$C = \ln N! - N(\Delta v \ln \Delta v - 1) + \frac{\zeta}{2} (\ln \Delta v + \ln 2\pi) \quad (9)$$

avendo indicato con ζ il numero di celle di uguale volume Δv con cui abbiamo suddiviso lo spazio delle velocità dopo averlo considerato nullo per $v > v_{max}$.

Se ora facciamo tendere Δv a $d\vec{v}$, dall' Eq.(1) si ha $f(\vec{v})d\vec{v} = N_i d\vec{v}$; trasformiamo quindi la sommatoria dell'Eq.(8) in un integrale cosicché

$$\ln w = - \int f(\vec{v}) \ln f(\vec{v}) d\vec{v} = -H(t) \quad (10)$$

avendo trascurato la costante C che determina solo lo zero della probabilità di riferimento.

Poiché la funzione di distribuzione più probabile è quella per cui $\ln w$ è massimo, il teorema H precedentemente dimostrato ci dice semplicemente che le collisioni fanno variare la funzione di distribuzione conducendola verso quella più probabile, cioè verso quella d'equilibrio.

b) Significato fisico

Consideriamo un gas in uno stato stazionario uniforme alla temperatura T , contenuto in un volume V e costituito da N particelle identiche di massa m .

La sua funzione di distribuzione sarà la distribuzione Maxwelliana

$$f = n \left(\frac{m}{2\pi KT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mc^2}{2KT}} \quad (11)$$

dove $n = \frac{N}{V} = \frac{M}{mV}$ se M è la massa totale del gas.

Il logaritmo della funzione f si può scrivere come

$$\ln f = \ln n + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi KT} \right) - \frac{mc^2}{2KT} \quad (12)$$

e pertanto la funzione H sarà data da

$$H = \int f \ln f d\vec{v} = n \left\{ \ln n + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi KT} \right) - \frac{3}{2} \right\} \quad (13)$$

se ricordiamo che $\frac{3}{2}KT = \frac{1}{2}m \langle c^2 \rangle$.

Integriamo ora la funzione H su tutto il suo volume; otteniamo

$$H_0 = \int H d\vec{r} = \frac{M}{m} \left\{ \ln n + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{m}{2\pi KT} \right) - \frac{3}{2} \right\} \quad (14)$$

Ottenuta questa espressione, dobbiamo confrontare la funzione H_0 con l'entropia S .

A tal fine ricordiamo che l'entropia di un gas è tale per cui

$$dS = \frac{dQ}{T} = M \left(\frac{C_v}{T} dT + \frac{K}{m} \frac{1}{V} dV \right) \quad (15)$$

e che questa espressione è un differenziale esatto. C_v è il calore specifico a volume costante che nel nostro caso di gas perfetto è dato da $C_v = \frac{3K}{2m}$.

Poiché nV è il numero totale di particelle N che è costante, avremo

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dn}{n} \quad (16)$$

e quindi l'Eq.(15) si può scrivere come segue

$$dS = \frac{MK}{m} \left(\frac{3}{2} \frac{dT}{T} - \frac{dn}{n} \right) \quad (17)$$

Se ora integriamo l'Eq.(17), troviamo

$$S = \frac{MK}{m} \ln \left(\frac{T^{3/2}}{n} \right) + \text{cost.} \quad (18)$$

cosicchè

$$S + KH_0 = -\frac{3M}{2m} \left[\ln \left(\frac{2\pi K}{m} \right) + 1 \right] + \text{cost} \quad (19)$$

La parte destra di questa equazione è indipendente dallo stato del gas e quindi, eccetto per costanti additive, sarà

$$S = -KH_0 \quad (20)$$

e, se ricordiamo l'Eq.(10), avremo in conclusione

$$S = K \ln w \quad (21)$$

la celebre espressione ottenuta da Boltzmann che definisce l'entropia in termini di probabilità.

§ 3 **Considerazioni finali sul Teorema H.**

Quando, in barba agli aspri divieti della fisica quantistica, decidiamo di chiamare stato dinamico la collezione dei valori di posizione e di velocità di tutte le particelle in cui possiamo immaginare di ripartire un pezzo di quella che ingenuamente chiamiamo materia, subito ci accorgiamo della molteplicità con cui, già in linea di principio, questo “stato dinamico” si offre alla nostra capacità di distinguere.

Se infatti ci concentriamo su quante di queste particelle stiano circa nello stesso posto e circa con la stessa velocità, senza interessarci di considerarle individualmente ecco che, non facendo più alcuna differenza distinguerle fra di loro decidendo quale sia la prima e quale la seconda, questo ci porta alla fatale conclusione che vi siano molti stati dinamici corrispondenti a questa sola distribuzione spaziale e di velocità. Seguendo la tradizione, potremmo chiamare quest'ultima ripartizione delle nostre particelle funzione di distribuzione semplice (di cui altrove indagheremo od avremo indagato le proprietà) ed il numero complessivo degli stati dinamici ad essa corrispondenti 'complezioni'.

Allo stesso modo, non crederemo che le variabili macroscopiche, poche, come per esempio la pressione e la temperatura, di cui si interessano i termodinamici per fare le grandi macchine, cambino ogni volta che enumeriamo in modo diverso coppie di particelle del sistema. Quindi ammetteremo che molti stati dinamici corrispondano alla ancor più esigua collezione delle grandezze che sono sufficienti a determinare lo stato termodinamico. Sono complezioni anche queste, certo, che altro se no: sono i modi in cui possiamo immaginare si possano distinguere cose che corrispondono a qualche stato in cui queste cose risultino indistinte. Vedremo però poco oltre che, per come le costruiamo in riferimento agli stati dinamici, risulta molto più naturale considerare le complezioni come i modi in cui una grandezza dinamica (ad esempio la velocità, o l'energia) è la stessa per diverse particelle che decidiamo di non distinguere ulteriormente...

La domanda semplice, fondamentale e apparentemente sciocca con cui forse Boltzmann si sarà svegliato una mattina, con in mente gli stati dinamici e la loro molteplicità, è:

“Che cosa interessa alla Natura? Cosa vuole”? La risposta: “Nulla”.

Non vi sono singoli stati dinamici la cui conoscenza specifica abbia un qualsiasi peso o faccia di per sé una qualunque differenza. Da ciò, vedremo, discende tutto. E' questa premessa il punto di partenza di tutta la fisica cinetica: ne costituisce l'alfa e ne determina l'omega.

Se ammettiamo che la Natura per come ci si presenta non abbia alcuna preferenza per questa o quella disposizione minuta delle particelle allora, con un passo solo, ne compiamo in realtà molti.

Da un punto di vista che i filosofi chiamano gnoseologico abbracciamo un approccio statistico, e sul piano della fisica matematica questo corrisponderà a scrivere equazioni statistiche e, ovviamente, a risolvere equazioni statistiche. Questo, prima di Boltzmann, non accadeva. Dal punto di vista fisico fondamentale, lasceremo permanentemente senza risposta la questione se vi sia o no una legge fisica di distribuzione delle particelle nello spazio dinamico: cioè una legge che le distribuisca enumerandole ad una ad una. Questa questione non è affatto peregrina: pensiamo alle leggi di gravitazione e dell'elettromagnetismo: esse hanno una forma precisa, ed anche il principio di minima azione in meccanica, e del tempo minimo in ottica determinano transizioni fra stati pressoché obbligate: altro che equiprobabilità degli stati! Al contrario: tutte queste sono situazioni in cui la Natura sceglie, eccome.. In sostanza ci si ritrova di fronte alla seguente situazione: gli stati dinamici che da un punto di vista pratico non si ravvisano mai all'esperienza, quelli in cui a noi i sistemi appaiono estremamente ordinati microscopicamente e che risultano nientemeno che impossibili per la Termodinamica, diverranno per la Natura altrettanto possibili di tutti gli altri! Solo, potendosi realizzare con una probabilità molto bassa, questa bassa probabilità coinciderà agli effetti pratici con una impossibilità. Così, però, la potente ed elegante termodinamica, costruzione degli ingegneri e dei fisici della prima metà dell'800, con le sue recise relazioni grazie alle quali fu ed è possibile comprendere e costruire molte macchine, deve lasciare luogo al punto di vista più raffinato, che comprende gli stati di non-equilibrio, e che condurrà, all'equilibrio, a delle "improbabilità estreme": un punto di vista più fisico, e che consentirà la costruzione di un gran numero di macchine nuove. Dove vanno gli elettroni in un conduttore o i neutroni in un reattore nucleare? La Termodinamica non può rispondere a questa domanda: la Teoria Cinetica può.

Se compiamo questo passo, di considerare tutti gli stati dinamici come equiprobabili, allora per decidere che cosa accadrà ad un sistema composto da molte particelle, verso quali stati evolverà (anche se non come), e dove si stabilizzerà, ci accorgiamo che, per rispondere a tutte queste domande, non occorre alcun ulteriore passo concettuale. Infatti per ottenere tutta questa conoscenza, naturalmente per quanto riguarda gli aspetti statistici, che ci è necessaria per progettare i veicoli spaziali e gli acceleratori di particelle, i reattori a fissione e quelli a fusione, i microdispositivi e molto altro ancora, non dobbiamo capire né sviluppare null'altro, perché sappiamo già tutto: basta applicare la conoscenza che già abbiamo. E la conoscenza che abbiamo è solo questa: la Natura non sceglie. E a noi non resta che contare gli stati dinamici, e decidere cosa viene prima e cosa viene dopo. A ben guardare, anche per le trattazioni degli stati di non equilibrio questo resta vero: nelle equazioni di bilancio compaiono le leggi della meccanica, sì: ma nulla che ponga confini alla

porzione di spazio delle fasi Γ^1 che non sia la semplice probabilità dell'addensarsi di stati equiprobabili ciascuno in sé.

Nel fare questo non potremo spingerci fino all'estremo di concentrarci su sistemi costituiti da un numero troppo esiguo di particelle: 20, 100, o perfino centomila. Per mantenere validità alla statistica e per dar senso e conto della cosa che anche a molti neofiti accende la fantasia, cioè la funzione entropia, che pare governare il prima e il dopo dell'Universo, non dobbiamo scendere a scale troppo minute mantenendoci, per avere risultati consistenti, al di sopra di certe scale spaziali o, meglio, a certi numeri di particelle.

Con questa importante precisazione, tutto quello che ci occorrerà fare sarà contare.

Facciamolo: possiamo seguire equivalentemente Cercignani², o Mostacci³ o lo stesso Boltzmann⁴ per calcolare.

Prima di cominciare a farlo vale forse la pena di offrire al lettore un succinto schema dei passaggi principali in cui il nostro calcolo si articola. In tal modo sarà più agevole intendere la natura fisica ed i limiti della presente trattazione nel senso, che Boltzmann stesso ebbe a suggerire, di una generalizzazione della funzione entropia fuori dagli stati di equilibrio termodinamico.

Sulla base dunque del principio di equiprobabilità degli stati dinamici, si otterrà una espressione per il numero di complessioni, ovvero degli stati dinamici macroscopicamente indistinguibili e corrispondenti ad una certa distribuzione delle particelle. Ciò fatto se ne darà un'approssimazione valida per grandi numeri, basandosi sulla ben nota formula di Stirling. Essendo l'obiettivo nostro una ricerca del massimo numero di complessioni corrispondenti ad uno stato, distributivo o termodinamico, e rispettando la funzione logaritmo l'identità del massimo, la si impiegherà, per avvalersi delle semplicità che la contraddistinguono. Facendo questo si passerà tuttavia dalla espressione della molteplicità dello stato distributivo al suo logaritmo, con una parziale distorsione della stessa ed, in potenza, sulla cinetica delle transizioni fra stati. In tal modo si vedranno, per

1 Viene detto spazio delle fasi Γ uno spazio a $6N$ dimensioni (con N numero totale di particelle), in cui un sistema dinamico è rappresentabile con un singolo punto o, ove le particelle siano considerate indistinguibili, da tutte le possibili permutazioni ($N!$) fra le particelle.

2 Carlo Cercignani: Ludwig Boltzmann – The Man Who Trusted Atoms, Oxford University Press, Oxford, 1998, App. 6.1, pag 280

3 Domiziano Mostacci, Appunti sulle statistiche, comunicazione personale.

4 Ludwig Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie/ Lectures on Gas Theory, University of California Press, 1964, Dover.

inciso, trasformati rapporti costanti di molteplicità relativa in differenze costanti della funzione derivata a mezzo del segno di logaritmo. Hanno, le transizioni fra stati con rapporti uguali di molteplicità la stessa probabilità? Ha, l'ipotesi ergodica⁵, un ruolo per definire le relazioni fra molteplicità e cinetica? Tutto questo condurrà comunque abbastanza naturalmente alla costruzione della funzione H, nel continuo. L'affermazione della necessità dell'annullarsi dell'integrando nel termine di collisione di Boltzmann per la stazionarietà potrà essere ottenuta formalmente dalla funzione H sulla base della sua definizione ed in particolare dalla constatazione della necessità della dipendenza dal tempo della funzione di distribuzione quando H dipenda dal tempo, mostrando che l'unico caso in cui ciò non accade è proprio quando l'integrando di collisione si annulla. Il carattere monotono di tale funzione e considerazioni fisiche al contorno porteranno ad arguire il suo approssimare monotonamente un minimo assoluto. Con questo, un suo primo accostamento con la funzione entropia risulta in qualche modo stabilito. Ponendo poi al suo interno la funzione di distribuzione che si ha all'equilibrio (che vien detta Maxwellliana) e dunque ponendosi nelle medesime condizioni in cui l'entropia viene definita, si ottiene la identità formale, in condizioni di equilibrio, fra le due, attraverso il riconoscimento del valore costante della loro somma. Una risulta cioè il calco in gesso dell'altra.

Tutto questo consente di porsi in modo abbastanza analitico la questione che Boltzmann suggerisce in calce al capitoletto⁶ circa il significato fisico della funzione H come di una generalizzazione della funzione entropia agli stati non di equilibrio termodinamico. Si tratta di una vera generalizzazione? Risulta l'unica generalizzazione possibile? Ci pare intanto che possa essere interessante, per i giovani lettori di queste pagine, avere la possibilità di affrontare queste domande espresse in forma aperta e vedere se esse, e le possibili risposte che essi potranno offrire, avranno per loro lo stesso interesse che hanno per noi che qui così le formuliamo.

Ora immaginiamo: e immaginiamo precisamente di voler capire in quanti modi si possano volgere le cose avendo a disposizione un certo numero di elementi, alcuni dei quali possano essere ripetuti. E' chiaro che qui abbiamo in mente le complessioni, ed allo stesso modo è chiaro che questo argomento si applica alle particelle che condividano un certo stato o livello energetico, alle estrazioni di diverse classi di palline multicolori da un'urna, ovvero alla formazione di parole avendo a disposizione un certo numero di lettere, alcune delle quali possono essere ripetute.

5 Viene detta ipotesi ergodica l'equivalenza fra medie temporali e medie sull'insieme statistico.

6 Ludwig Boltzmann: Vorlesungen über Gastheorie/ Lectures on Gas Theory, University of California Press, 1964, Dover.

Se avessimo ad esempio a disposizione un certo numero di enti indistinguibili, il numero in cui questi potrebbero presentarsi senza dar luogo a variazioni per noi che non li distinguiamo è $n!$, cioè il prodotto dei primi n numeri interi. Questo accade perché il primo che incontriamo potrà ovviamente presentarsi in n modi diversi, che noi non distinguiamo. Una volta scelto il primo e per ognuna delle scelte del primo si potrà scegliere il secondo in $(n-1)$ modi diversi; dunque il numero di modi in cui si potrebbero presentare, indistinguibilmente per noi, i primi due elementi che incontriamo non è che $n \cdot (n-1)$. Continuando con il terzo e finendo con l'ultimo si giunge a $n \cdot (n-1) \cdot (n-2) \cdot (n-3) \cdot \dots \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1$ cioè pari ad $n!$.

Se noi avessimo diverse lettere che non distinguiamo, ad esempio due: 'a' e 'c' è chiaro che le potremmo scambiare in due modi, e cioè ac e ca .

Se poi fossero tre a, c, e g, i 6 modi in cui potrebbero essere disposte è:

$acg, agc, cag, cga, gac, gca$

Ancora, aggiungendo una quarta lettera 't' si vedrebbe che il numero degli scambi possibili aumenta parecchio, fino a $4!$, 24:

$acgt, actg, agct, agtc, atcg, atgc; cagt, catg, cgat, cgta, ctag, ctga;$
 $gact, gatc, gcat, gcta, gtac, gtca; tacg, tagc, tcag, tcga, tgac, tgca.$

E così via.. La regola l'abbiamo già detta: con n lettere possiamo fare $n!$ parole di lunghezza n : molto semplice. Con dieci lettere, senza ripeterne alcuna, faremmo più di tre milioni e mezzo di parole di dieci lettere. Con 21, con l'alfabeto italiano, potremmo arrivare a oltre 51 miliardi di miliardi di parole, tutte di 21 lettere e senza ripetizioni.

Se però nel nostro alfabeto degli stati possibili consentiamo anche le ripetizioni di lettere, ad esempio delle vocali entro una parola, sempre mantenendo una lunghezza fissa per la parola stessa, si verifica quanto segue. Queste vocali potremmo riconoscerle, ad esempio, colorandole o contrassegnandole, e la parola **amaca**, o la parola **amaca**, o tutte quelle che si ottengono scambiando in tutti i modi possibili le 'a' diversamente colorate, si pronunciano esattamente allo stesso modo..

Quindi, nel complesso il numero totale delle parole, in astratto, risulta lo stesso. Però, come si vede, accade che non tutte sono distinte.

Quindi, siccome i modi di scambiare le lettere uguali che ricorrono è ancora pari al fattoriale del loro numero, il numero totale di parole, veramente distinte, si ottiene dividendo il fattoriale del

numero di lettere che compongono la parola per il prodotto dei fattoriali dei numeri delle lettere che si ripetono.

Per giungere alla forma matematica definitiva, osserviamo che ogni singola successione di n lettere contribuisce al numero degli stati veramente distinti solo per la quota che si ottiene dal rapporto in cui a denominatore vi è proprio la produttoria dei fattoriali delle lettere che ricorrono, e la ragione della produttoria a denominatore, risiede nel fatto che la parola complessiva veramente distinta, va emendata da tutte le possibilità per cui, per ciascuna delle permutazioni (equivalenti) di una vocale, sono altresì equivalenti tutte le permutazioni di ciascuna delle rimanenti, ciascuna presa singolarmente: per questa ragione a denominatore compare il prodotto dei fattoriali.

Così, questo numero che, seguendo Boltzmann chiamiamo w , risulta uguale a quanto segue.

$$w = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (1)$$

con $i = 1, 2, 3, \dots, N$

dove gli n_i sono i numeri di occupazione degli stati od, in questo nostro esempio, i numeri di vocali identiche che possono essere presenti in una parola. Ora è chiaro, per come abbiamo costruito questa espressione della molteplicità degli stati, che i numeri di occupazione che si ritrovano al suo denominatore sono lo stretto analogo delle particelle che condividono un certo valore nello spazio delle velocità o nello spazio delle fasi esadimensionale che viene chiamato comunemente spazio μ , e che quindi questi numeri di occupazione costituiscono un analogo abbastanza visibile della funzione di distribuzione.

Vale la pena di osservare qui, immediatamente, che abbiamo ottenuto quanto più sopra abbiamo chiamato enfaticamente "l'alfa": ovvero la relazione fondamentale e la più esatta che, vedremo, costituisce un'espressione generalizzata dell'entropia e che ci consentirà più oltre di completare questa trattazione in ciascuno dei dettagli che abbiamo menzionato nello schema presentato poco sopra.

In quanti modi si può presentare uno stato distributivo? In w modi. E se essi sono tutti equiprobabili, allora la probabilità dello stato è proporzionale a questa sua molteplicità. Vale qui ancor la pena di un accenno: al fatto che il termine probabilità non è stato qui utilizzato in senso proprio, per la semplicissima ragione, ad esempio, che l'espressione (1) non è normalizzata ad uno. Si è usato spesso, più appropriatamente, il termine 'molteplicità' dello stato (distributivo o macroscopico) e da un punto di vista fisico, questo è sufficiente a chiarirne il senso.