

Elementi di fisica statistica

Introduzione storica

Intorno alla metà del XIX secolo, sulla spinta dei successi sperimentali sui fenomeni termici ed elettromagnetici, una parte della comunità scientifica pensò di potersi avvalere di appropriati modelli matematici, spesso corredati da ipotesi teoriche, per comprendere tali fenomeni. Un esempio tipico è la teoria di J.C. Maxwell dell'elettromagnetismo, dove il fisico britannico di fatto realizzò una sorta di modello fluidodinamico del campo elettromagnetico, fondato sulla gran mole di illuminanti esperimenti ideati e realizzati dal non meno famoso scienziato britannico M. Faraday, durante la sua lunga carriera presso la Royal Institution. Per quanto riguarda la teoria del calore, si pensò che fosse possibile ottenerla a partire da un modello cinetico in grado di ricondurre i fenomeni termici al moto degli atomi che costituiscono la materia. Non si trattava di un'idea completamente nuova perché già nel XVII secolo lo scienziato svizzero D. Bernoulli aveva sostenuto questo punto di vista nel suo trattato intitolato *Hydrodynamica* (1738). Dopo di lui l'idea era stata ripresa dai britannici J. Herapath (1820) e J.J. Waterston (1845), ma ambedue le memorie da questi presentate alla Royal Society non furono pubblicate, a testimonianza del sostanziale scetticismo con cui la comunità scientifica dell'epoca, percorsa da forti influenze empirico-positivistiche, accoglieva quelle che erano considerate improbabili speculazioni teoriche.

Il percorso interrotto della teoria cinetica fu ripreso con maggior rigore e, occorre dirlo, con argomenti più convincenti tra il 1856 e il 1857 dagli scienziati tedeschi A. Krönig e R. Clausius, che schematizzarono la dinamica delle particelle di un gas come quella di punti materiali che urtano elasticamente tra loro e con le pareti del volume che li contiene. È evidente come un simile approccio fosse fondato sull'ipotesi della costituzione atomico-molecolare della materia, che, occorre sottolinearlo, era tutt'altro che accettata dalla comunità scientifica dell'epoca. Nella formulazione della teoria cinetica di Krönig-Clausius emerge però un elemento di assoluta novità concettuale, che risiede nella necessità di introdurre inferenze di natura statistica per mettere in relazione il modello cinetico microscopico con le proprietà termodinamiche, cioè macroscopiche, del gas di particelle materiali. Nella prospettiva della teoria di Krönig-Clausius l'inferenza statistica è dovuta al fatto che i moti microscopici di un numero elevato di particelle, ad esempio quello degli atomi in una mole di gas

(approssimativamente 10^{23}), vanno considerati nel loro insieme e non separatamente, quando si voglia dedurre da questi proprietà macroscopiche. È grazie a questo aspetto statistico reso esplicito nell'approccio di Krönig-Clausius che fu possibile stabilire l'equivalenza tra l'energia cinetica media delle particelle in un gas e la sua temperatura, oltre ad individuare un legame tra equilibrio termodinamico ed equipartizione dell'energia tra i gradi di libertà delle particelle che costituiscono il gas. Insomma, per la prima volta la teoria cinetica riuscì a fornire previsioni quantitative in grado di essere sottoposte al vaglio degli esperimenti.

Questo progresso, senza dubbio, contribuì, almeno in parte, a dissipare i pregiudizi e le obiezioni che avevano resi vani tutti i precedenti tentativi di attribuire un fondamento cinetico alla termodinamica. Un ulteriore passo in avanti in questa direzione fu compiuto da J.C. Maxwell in due memorie fondamentali pubblicate nel 1860 e nel 1866. In queste egli si liberò definitivamente dalle remore filosofiche, proprie dei suoi predecessori, nell'usare un modello matematico rigoroso, fondato su ipotesi ad hoc. In questo modo Maxwell determinò una decisa rottura con l'atteggiamento empirista degli scienziati del tempo. Nella due memorie, infatti, egli afferma, con tutta l'autorevolezza che gli derivava dal suo prestigio scientifico, che le ipotesi da lui introdotte per dare un fondamento matematico alla teoria cinetica non andavano giudicate di per sé, ma valutate alla luce della loro capacità di produrre previsioni consistenti con gli esperimenti. Oltre a ricavare in forma esplicita la legge che determina la distribuzione delle velocità della particelle di un gas all'equilibrio in funzione della sua temperatura (distribuzione di Maxwell) egli intraprese anche un tentativo di conciliare l'approccio cinetico con gli aspetti legati all'irreversibilità della termodinamica di un gas, stabiliti dal secondo principio.

Questo programma di lavoro venne continuato ed ulteriormente arricchito dall'opera del fisico austriaco L. Boltzmann, che, già in una memoria del 1866, espose il suo programma di voler dimostrare il secondo principio della termodinamica come un vero e proprio "teorema puramente meccanico". In questo senso Boltzmann si sentiva anche una sorta di continuatore del lavoro dello scienziato tedesco H. von Helmholtz, che, pochi anni prima, aveva fornito un'interpretazione puramente meccanica del primo principio della termodinamica. Le incertezze sulla validità della teoria cinetica erano tali da indurre lo stesso Clausius a pubblicare nel 1871 una sorta di ritrattazione in merito ai fondamenti della sua stessa teoria. Boltzmann, invece, era ormai lanciato nel perseguire il suo programma e di fatto divenne il primo sostenitore della validità della teoria cinetica. In una memoria del 1872 Boltzmann fornì il suo contributo fondamentale, mostrando come in un modello di gas rarefatto (gas ideale) l'irreversibilità del secondo principio della termodinamica possa essere ricondotta, tramite il cosiddetto "teorema H", alla natura degli urti che avvengono tra le molecole del gas, combinata con la cosiddetta "ipotesi del caos molecolare" (Stosszahlansatz). L'aspetto costruttivo insito nel teorema H di Boltzmann è legato alla possibilità di ricavare da questo l'espressione dell'entropia del gas ideale e quindi di ricavare da questa tutte le proprietà termodinamiche che corrispondono essenzialmente a quelle di un gas reale in condizioni di alta temperatura e rarefazione. Oggi sappiamo che è proprio l'ipotesi del caos molecolare che consente di far emergere l'irreversibilità termodinamica da urti microscopici di natura reversibile.

Boltzmann sembrava esserne pienamente conscio, ma ciò nonostante dovette fronteggiare un massiccio attacco teso a screditare la sua teoria, come espressione di un meccanicismo riduzionista, che molti importanti scienziati dell'epoca intendevano estirpare assieme a tutte le teorie atomico-molecolari. In questa opera di demolizione dell'approccio cinetico alla termodinamica il significativo risultato del teorema H di Boltzmann venne interpretato come "paradosso della reversibilità".

Lo scienziato austriaco J. Loschmidt e il giovane matematico tedesco E. Zermelo ebbero il ruolo di impersonare la corrente scientifica che si opponeva alla teoria di Boltzmann. Il primo aveva fondato le sue obiezioni sulla considerazione elementare che non fosse possibile ottenere processi irreversibili macroscopici da leggi meccaniche reversibili (come il moto e gli urti degli atomi nella teoria di Boltzmann), il secondo invece aveva contestato il fatto che il risultato del teorema H sembrava essere in aperta contraddizione con il teorema della ricorrenza di Poincaré: questo affermava che, dato un qualunque sistema dinamico reversibile, questo sarebbe tornato vicino quanto si vuole alla sua condizione iniziale dopo un tempo sufficientemente lungo. Dietro a Loschmidt e Zermelo vi erano però altri influenti scienziati dell'energetismo, una corrente epistemologica che si opponeva pervicacemente a qualunque interpretazione meccanico-atomica del comportamento della materia), lo scienziato austriaco E. Mach (che si può definire un empirista post-litteram, fortemente condizionato dalla sua impostazione sensoriale alla percezione dei fenomeni naturali) e il matematico francese H. Poincaré, (fondatore di un nuovo approccio alla teoria dei sistemi dinamici, che emergeva dai suoi studi di meccanica celeste).

Boltzmann dedicò non pochi sforzi a controbattere gli argomenti dei suoi oppositori e questo stimolò in lui la necessità di trovare nuovi concetti per sostenere le proprie idee. Tra questi merita sicuramente di essere ricordato quello di ergodicità, che, alla luce delle nostre conoscenze attuali, appare come una delle più geniali intuizioni nella storia della scienza. In sostanza Boltzmann comprese che le implicazioni probabilistiche, insite nell'ipotesi del caos molecolare, possono essere fondate sull'idea che le configurazioni microscopiche di un gas ideale all'equilibrio termodinamico possano essere rappresentate tramite un'opportuna misura di probabilità da "spalmare", per così dire, su uno spazio degli stati dinamici microscopici del gas (il cosiddetto "spazio molecolare"): per fare questo, però, è necessario suddividere questo spazio in "celle elementari", la cui dimensione è di fatto la rappresentazione della precisione con la quale siamo in grado di attribuire una posizione e una velocità alle molecole del gas; questa precisione non può essere arbitrariamente piccola, come invece sarebbe necessario per individuare univocamente la singola traiettoria matematica di un punto materiale.

Si può dire che questi argomenti e l'ostinazione stessa di Boltzmann riuscirono solo in parte a mitigare l'ostilità di Ostwald e quasi a convincere Poincaré. Per il resto della comunità dell'epoca Boltzmann continuò ad apparire come una sorta di anacronistico sacerdote del meccanicismo. Le vicissitudini personali e familiari del fisico austriaco, sommandosi al suo conclamato insuccesso scientifico, lo portarono a concludere prematuramente la sua vita nel 1905 a Duino, presso Trieste, dove trascorreva un periodo di vacanza. Prima della morte Boltzmann aveva avu-

to l'opportunità di interagire e conoscere personalmente, in occasione di un suo avventuroso viaggio dall'Austria fino a Berkeley in California, il fisico americano J.W. Gibbs, che aveva intuito le potenzialità insite nell'approccio di Boltzmann. Si può immaginare il turbamento nell'animo di Boltzmann, costretto in trincea a difendere il suo modello meccanico-termodinamico del gas ideale, quando Gibbs gli comunicò che le sue acquisizioni sul modello del gas ideale si potevano estendere, secondo la teoria da lui elaborata, ad un qualunque sistema termodinamico. Dall'interazione di Gibbs con Boltzmann nacque la teoria degli insiemi statistici di equilibrio, in cui successivamente lo stesso A. Einstein svolse un ruolo di primaria importanza, introducendo il concetto di grande deviazione, come stima della probabilità di configurazioni microscopiche altamente improbabili, cioè praticamente non osservabili, pur se in linea di principio possibili. Nacque così la branca della fisica teorica che oggi conosciamo come Meccanica Statistica di Equilibrio e che si è andata sviluppando fino ai giorni d'oggi con indubbi successi e con una peculiare capacità di aprirsi anche a numerose applicazioni di interesse interdisciplinare, dalla fisica matematica, alla statistica, alla chimica, finanche alla biologia e alle scienze sociali.

Come ultima notazione storica val la pena concludere ricordando il fatto piuttosto rilevante che la teoria dei quanti di radiazione introdotta dal fisico tedesco Max Planck per spiegare lo spettro del corpo nero (la pietra angolare alla base della meccanica quantistica) in sostanza è la trasposizione del modello del gas ideale di Boltzmann ad un gas di radiazione elettromagnetica all'equilibrio termodinamico. Un aspetto storicamente interessante in relazione a questi fatti è che Planck era stato allievo di Boltzmann, ma, ciò nonostante, si era schierato apertamente con gli oppositori del suo vecchio maestro, di cui non condivideva l'approccio riduzionista. Quando però Planck cercò di trovare un modo di conciliare i dati sperimentali dello spettro del corpo nero con una spiegazione teorica plausibile, non trovò di meglio che fare uso dei medesimi strumenti "riduzionisti" di Boltzmann, giungendo ad una scoperta che gli valse il premio Nobel per la Fisica. Val la pena sottolineare che la teoria di Planck del corpo nero fornì anche la possibilità di ricavare il valore di quella "incertezza" sugli stati microscopici nello spazio molecolare ipotizzata da Boltzmann, che oggi porta il nome di costante di Planck.