

È possibile un ritorno al passato? Entropia e dintorni

La fisica incontra la città

Roberto Raimondi

Dipartimento di Fisica

<http://www.fis.uniroma3.it/raimondi>



1 dicembre 2010

In che senso parliamo di possibile ritorno al passato?

Esistenza di fenomeni *irreversibili*

- la fuoriuscita di gas da una bombola
- l'arresto del moto per attrito
- il passaggio di calore dal caldo verso il freddo e non viceversa
- ...

Caratteristica comune: tendenza verso una situazione di **equilibrio**, cioè una situazione che, una volta raggiunta, permane indefinitamente

Ciò implica un'asimmetria nello scorrere del tempo connessa all'**irreversibilità** cioè all'impossibilità, per così dire, di "riavvolgere il nastro"

Il concetto di tempo presenta molti altri aspetti fisici e filosofici che non tratteremo qui (spazio-tempo relativistico, tempo interiore, ...)

Principio di aumento dell'entropia

Discutiamo della cosiddetta *freccia del tempo* termodinamica e del fatto che l'asimmetria tra passato e futuro è codificata in una grandezza fisica detta **entropia**

“Se desideriamo designare S con un nome appropriato, possiamo dire che è il contenuto di trasformazione del corpo, nello stesso modo in cui diciamo della quantità E che è il contenuto di calore e lavoro del corpo. Comunque, poiché penso che sia meglio scegliere i nomi di tali quantità, che sono importanti per la scienza, dalle lingue antiche, in modo che possano essere introdotti senza cambiamento in tutte le lingue moderne, io propongo di nominare la grandezza S l'entropia del corpo, dalla parola greca ἡ τροφή, una trasformazione. Ho intenzionalmente formato la parola entropia in modo che sia il più possibile simile alla parola energia, poiché entrambe queste quantità, che devono essere conosciute da questi nomi, sono così intimamente connesse l'una all'altra nel loro significato fisico che una somiglianza nei loro nomi mi è parsa vantaggiosa. ”

(Rudolf Clausius, Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen wärmetheorie. Annalen der Physik und Chemie, 125, 353400 (1865)).

Il principio dell'aumento dell'entropia nei fenomeni irreversibili è un risultato **notevole**. Non è **ovvio** né **intuitivo** che l'esistenza di *fenomeni irreversibili* implichi il concetto di una quantità fisica misurabile detta entropia. Tale implicazione costituisce il cuore della termodinamica, che ha un punto di vista *globale*.

Il programma di stasera

- Entropia come misura dell'irreversibilità (termodinamica)
- Connessione tra l'irreversibilità macroscopica dei fenomeni e la reversibilità del mondo microscopico degli atomi (meccanica statistica)

È difficile capire che cos'è l'entropia?

Un'ultima avvertenza prima di cominciare sul serio . . .

Se il concetto di entropia sembra talvolta sfuggirci, confortiamoci sapendo che siamo in buona compagnia: a circa 150 anni dall'articolo di Clausius, dove venne introdotta l'entropia, ancora oggi ci sono studi che propongono nuovi punti di vista per la sua formulazione.

Ciò deriva dalle profonde implicazioni del concetto di entropia anche al di fuori della fisica, come l'**entropia di Shannon** alla base della teoria dell'informazione. ". . . *Chi usa il termine entropia vince sempre in una discussione, . . . nessuno realmente sa cosa sia l'entropia* "(Von Neumann)

Un po' di storia per cominciare

- **1738** Bernoulli pubblica *Idrodinamica* ed inizia la teoria cinetica dei gas
- **1824** Carnot pubblica *Riflessioni sulla potenza motrice del fuoco* e formula il teorema sull'efficienza delle macchine termiche reversibili
- **1850** Formulazione di Clausius della **seconda legge** della termodinamica
- **1851** Formulazione di Kelvin della **seconda legge** della termodinamica
- **1860** Maxwell introduce la **sua** funzione di distribuzione delle velocità in un gas
- **1865** Clausius introduce il concetto di entropia
- **1872-1877** Boltzmann propone l'interpretazione **statistica** della seconda legge della termodinamica
- **1909** Formulazione **geometrica** di Carathéodory della seconda legge della termodinamica

Parte prima

Termodinamica

'La Carta Costituzionale della Fisica'

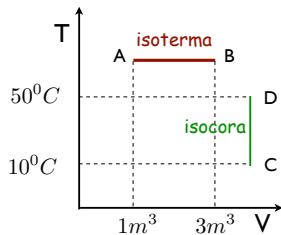
Che cos'è un sistema termodinamico?

Definizioni ovvero il *vocabolario di base*

- **Sistema:** una parte di materia (solida, liquida o gassosa) oggetto di studio
- **Ambiente:** il resto dell'universo
- **Variabile termodinamica:** grandezza fisica che caratterizza un sistema, come la temperatura T , il volume V , la pressione P

Diagramma di fase e trasformazioni termodinamiche

Stessa idea del diagramma cartesiano: punto del piano $P \leftrightarrow (x, y)$

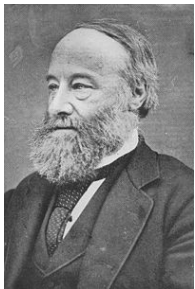


Se variano le condizioni esterne in cui si trova il sistema, quest'ultimo compie una trasformazione da uno **stato di equilibrio** ad un altro.

Una trasformazione **quasi statica** avviene quando la variazione delle condizioni esterne è sufficientemente lenta da permettere al sistema di trovarsi, ad ogni istante, praticamente, in equilibrio termodinamico.

Se, riportando alla situazione iniziale le condizioni esterne, il sistema ritorna al suo stato iniziale, senza che vi sia alcuna conseguenza per l'ambiente, allora la trasformazione è detta **reversibile**. Altrimenti, la trasformazione è **irreversibile**.

Prima legge della termodinamica: conservazione dell'energia



James Prescott Joule (1818-1889)

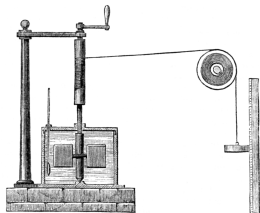
From: Arthur Shuster and Arthur E. Shipley: Britain's Heritage of Science.

London, 1917

Industriale della birra per professione e scienziato per diletto

L'energia è sempre la stessa, ma può avere **forme diverse**: meccanica, termica, elettrica, magnetica

Esperimento di Joule (1843) e determinazione dell'equivalente meccanico del calore $1 \text{ cal} = 4,1860 \text{ J}$



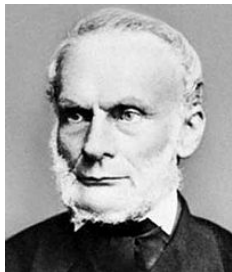
Mulinello di Joule

Formulazione della prima legge

In una trasformazione, la quantità di calore (Q) assorbita da un corpo meno il lavoro (L) da esso compiuto è pari alla variazione di energia interna (ΔU) del corpo stesso.

$$Q - L = \Delta U$$

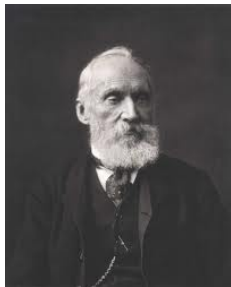
La seconda legge: irreversibilità dei fenomeni naturali



Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822-1888) Professore affermato e scrupoloso padre di famiglia

Formulazione di Clausius

Non è possibile alcun processo che abbia come unico risultato che del calore sia trasferito da un corpo ad uno più caldo.



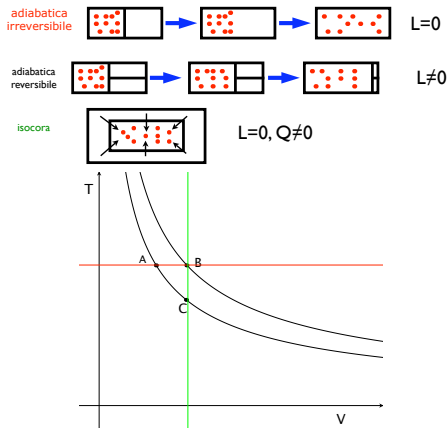
William Thomson, Lord Kelvin
(1824-1907) Professore a 22 anni, partecipò attivamente alla posa dei cavi sottomarini transatlantici

Formulazione di Kelvin

Non è possibile alcun processo che abbia come unico risultato che un corpo si raffreddi e del lavoro sia fatto.

La nascita del metodo geometrico

Esempio: espansione libera di un gas



Partendo dallo stato **A**, **C** è raggiungibile mediante un'adiabatica *reversibile*, mentre **B** non lo è.



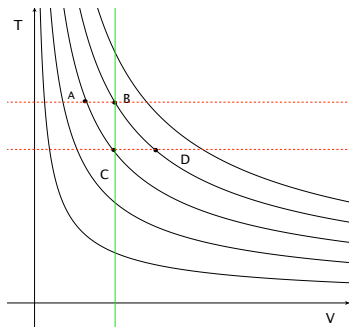
Constantin Carathéodory (1873-1950)

Formulazione di Carathéodory

*In ogni intorno di ogni stato, ci sono stati che non possono essere raggiunti per mezzo di una trasformazione **adiabatica** ($Q = 0$) reversibile.*

La definizione della funzione di stato entropia

Gli stati termodinamici possono essere divisi in **classi** connesse da **adiabatiche reversibili**



C è raggiungibile da **A**
mentre **D** lo è da **B**

Conseguenze matematiche

Per tutti gli stati termodinamici su una adiabatica reversibile vale il fatto che ad un dato valore di V corrisponde un solo valore di T
cioè **matematicamente** c'è una relazione

$$f(V, T) = \text{costante}$$

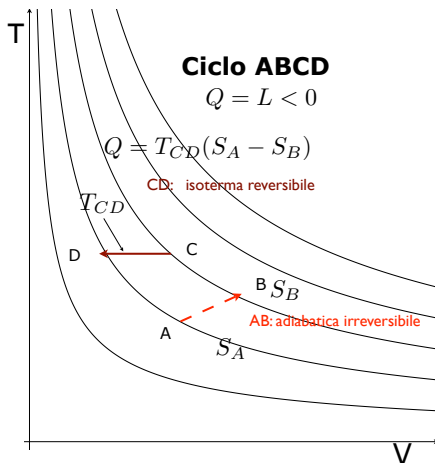
L'**entropia** S è definita in funzione di questa **costante**

In una trasformazione isoterma **reversibile** da una curva ad un'altra, il calore scambiato è proporzionale alla variazione di **entropia**

$$\Delta Q = T \Delta S$$

temperatura appare come la costante di proporzionalità

Principio dell'aumento dell'entropia in un sistema isolato $\Delta S \geq 0$



L'irreversibilità di una trasformazione in un sistema isolato è misurata dalla **variazione positiva di entropia** da una adiabatca reversibile all'altra

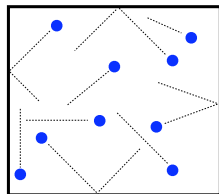
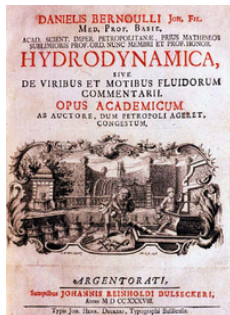
Parte seconda

Meccanica Statistica

Daniel Bernoulli e la nascita della teoria cinetica



Daniel Bernoulli
(1700-1782)

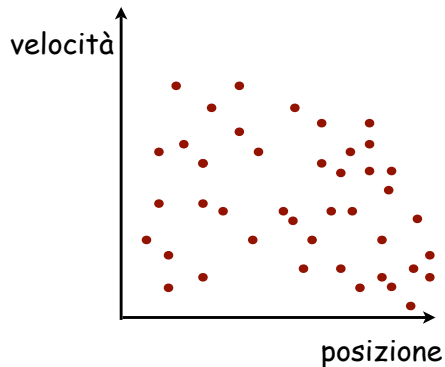


Ipotesi atomica: la materia è fatta di costituenti elementari **discreti**, atomi o molecole in **moto**. La **pressione** è il risultato degli urti delle molecole del gas contro le pareti del recipiente.

Riduzione meccanica dei fenomeni termici

La temperatura è una misura dell'energia cinetica media delle molecole.
Come si calcola la media?

Lo spazio delle fasi e la funzione di distribuzione



Ogni puntino rosso indica una particella con date posizione e velocità

La completa conoscenza del **(micro)stato** del sistema corrisponde a sapere, ad ogni istante, cosa fa ogni particella

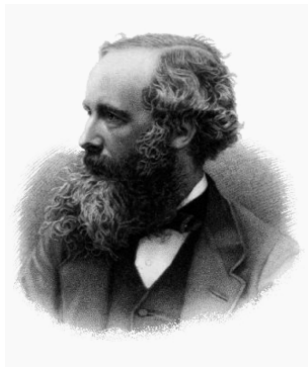
Una conoscenza statistica si accontenta di sapere qual è il numero di particelle che fanno una determinata cosa, cioè di sapere come sono *distribuite* le particelle nello *spazio delle fasi*

Stesso approccio delle società assicuratrici

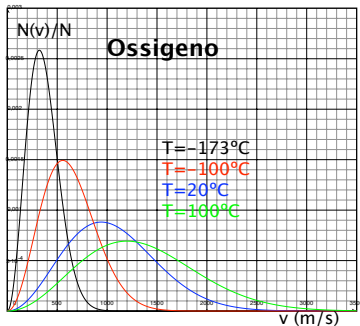
Equilibrio termodinamico e distribuzione di Maxwell (1860)

La distribuzione delle velocità in equilibrio può ottenersi da proprietà di simmetria

$$f(v) = N4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT}$$



James Clerk Maxwell (1831-1879)





Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906)
"The Man Who Trusted Atoms" (Carlo Cercignani)

Il suo programma

Comprendere non **solo** la funzione di distribuzione in equilibrio, ma **come** l'equilibrio viene raggiunto.

I suoi ingredienti

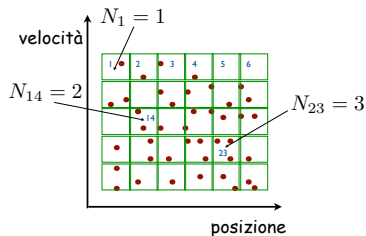
- Argomenti probabilistici
- Grandi numeri
- Condizioni iniziali

“L'uso del calcolo delle probabilità in un caso particolare non può essere giustificato in modo rigoroso. . . . Nonostante ciò, ogni compagnia assicurativa fa affidamento su di esso. . . . L'assunzione che questi eventi rari non sono osservati in natura non è strettamente dimostrabile (né lo è l'intera rappresentazione meccanica stessa), ma alla luce di ciò che si è detto, è così naturale ed ovvio, e così in accordo con tutta l'esperienza con le probabilità, . . . che nessun dubbio su questo punto può mettere in discussione la validità della teoria quando risulta d'altronde così utile. È completamente incomprensibile per me come si possa vedere una confutazione dell'uso del calcolo delle probabilità nel fatto che qualche altro argomento mostra che delle eccezioni devono presentarsi adesso e dopo un'eternità di tempo; infatti il calcolo delle probabilità ci insegna esattamente questo. ”

(Ludwig Boltzmann, Ann. der. Physik, **60**, 392 (1897))

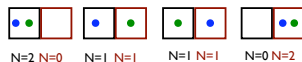
Micro- e Macrostat: peso statistico dei macrostat

- Si divide lo *spazio delle fasi* in K celle
- Ogni cella contiene un certo numero di particelle



- L'insieme dei numeri di occupazione N_1, N_2, \dots definisce un **macrostat**
- Più *microstat* corrispondono ad uno stesso macrostat

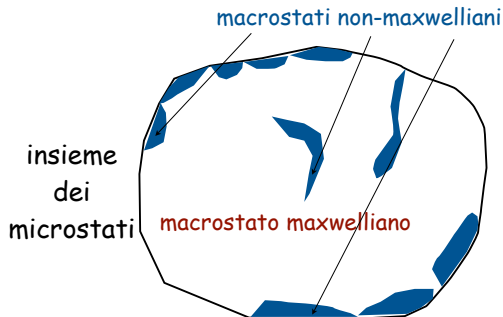
- Le proprietà fisiche dipendono dalla (funzione di) *distribuzione* dei numeri N_1, N_2, \dots
- Quale scelta ha la maggiore probabilità di presentarsi tenendo costante la somma $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots$?
- *Riduzione* ad un problema di *calcolo combinatorio*
- Esempio con $K = 2$ e numero totale $N = 2$



Osservazione: il macrostat corrispondente a $N_1 = 1, N_2 = 1$ può essere realizzato in due microstat diversi ed ha un *peso statistico*, W , maggiore degli altri macrostat

Risultato di Boltzmann

- La *distribuzione* di numeri di occupazione con il più grande peso statistico è quella di Maxwell
- Quando N , il numero totale di particelle è molto grande, l'insieme di tutte le distribuzioni non maxwelliane ha un peso statistico trascurabile rispetto a quello della distribuzione di Maxwell
- In un cm^3 di gas ci sono circa $N \sim 10^{19}$ atomi



“La distribuzione di Maxwell è caratterizzata dal fatto che la stragrande maggioranza delle distribuzioni possibili ha le proprietà della distribuzione di Maxwell, e in rapporto a questa maggioranza c'è un numero relativamente piccolo di possibili distribuzioni che deviano in modo significativo da quella di Maxwell.

Laddove Zermelo sostiene che il numero di (micro)stati che infine evolvono verso un (micro)stato maxwelliano è piccolo in rapporto all'insieme di tutti i possibili (micro)stati, io sostengo al contrario che la stragrande maggioranza di (micro)stati sono maxwelliani e che il numero di quelli che deviano dallo stato maxwelliano è incomparabilmente piccolo. ”

(Ludwig Boltzmann, Ann. der. Physik, **57**, 773 (1896))

Paradosso della reversibilità

Le equazioni della meccanica non *distinguono* tra passato e futuro

Come è possibile che dalla dinamica microscopica **reversibile** emerga un comportamento macroscopico **irreversibile**?

“In generale, quando un gas . . . si trova inizialmente in un qualche stato improbabile, poi evolve verso lo stato più probabile rispetto a fissate condizioni esterne, e rimane in tale stato per tutto il tempo di osservazione successivo. . . . La direzionalità di questo processo non è chiaramente basata sulle equazioni del moto degli atomi. Infatti queste ultime non cambiano invertendo il segno del tempo. La direzionalità dipende dalle condizioni iniziali. ”

(Ludwig Boltzmann, Lectures on gas theory (1896))

Paradosso della ricorrenza

Zermelo (1896) Secondo il *Teorema del ritorno* di Poincaré, un sistema meccanico **finito** ritorna infinitamente vicino ad un punto *iniziale arbitrario*.

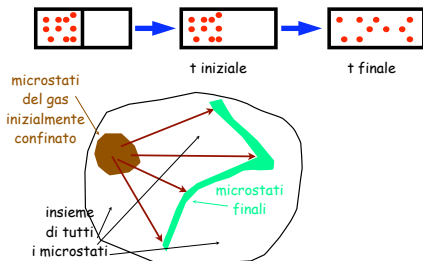
L'entropia dovrebbe variare ciclicamente

“Ho ... sottolineato che la seconda legge della termodinamica è dal punto di vista molecolare una legge meramente statistica. L'articolo di Zermelo mostra che i miei scritti sono stati fraintesi; ... il teorema di Poincaré, che Zermelo spiega nella parte iniziale del suo lavoro, è certamente corretto, ma la sua applicazione alla teoria del calore non lo è. ... Allora, quando Zermelo, dal fatto teorico che gli stati iniziali di un gas debbono ripresentarsi - senza aver calcolato il tempo necessario per questo - conclude che le ipotesi della teoria (cinetica) dei gas devono essere respinte o cambiate in modo sostanziale, è come un giocatore di dadi che, dopo aver calcolato che la probabilità di una successione di 1000 uno non è zero, afferma che il dado è truccato in quanto non ha ancora osservato una tale sequenza!”

(Ludwig Boltzmann, Ann. der. Physik, **57**, 773 (1896))

Il ruolo delle condizioni iniziali e l'approccio all'equilibrio

Consideriamo ancora l'esempio dell'espansione libera di un gas dal punto di vista della meccanica statistica



Dal punto di vista della meccanica, se al tempo t_f invertiamo la velocità di tutte le particelle, il gas compie a ritroso il moto che aveva compiuto nell'espandersi e ritorna a confinarsi nella metà di sinistra del contenitore. Perché, in realtà, non osserviamo tale fenomeno?

Il motivo sta nel fatto che la probabilità di scegliere le condizioni iniziali opportune è incredibilmente piccola in virtù del grande numero di molecole nel gas, dell'ordine di $2^{-10^{20}}$. Il tempo di ritorno è dell'ordine di $10^{10^{20}}$ s, mentre l'età dell'Universo è solo(!) 10^{17} s.

L'ultimo passo: connessione con la termodinamica

Problema: definire l'entropia con le giuste proprietà *termodinamiche*:

- additività
- non decrescenza in sistemi isolati

e *statistiche*:

- misura del peso statistico di un macrostato

Entropia di Boltzmann

$$S = k \ln W$$

Si applica anche a macrostati di non equilibrio

La scala logaritmica riflette l'enorme divario nel valore della probabilità tra macrostati maxwelliani e non maxwelliani



Fonte: <http://en.wikipedia.org>

La tomba di Boltzmann a Vienna

Quanto è probabile *invertire* la freccia del tempo?

Einstein (1910) **capovolge** il ragionamento di Boltzmann: anzichè andare dal *microscopico* al *macroscopico*, cioè dedurre l'entropia dalla probabilità, usa l'entropia per dedurre la probabilità di una fluttuazione fuori dall'equilibrio in una porzione macroscopicamente piccola del sistema

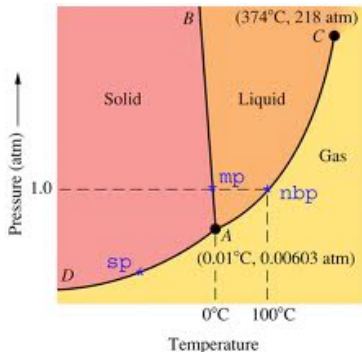
$$p \sim \exp(\Delta S/k)$$

Si possono vedere queste fluttuazioni?

La variazione percentuale va come l'inverso della radice quadrata del numero di particelle

- In 1 cm^3 ci sono circa 10^{19} atomi \rightarrow fluttuazione percentuale è dell'ordine di uno su un miliardo
- In un cubetto di lato di un centesimo di millesimo di cm^3 ci sono 10^4 atomi \rightarrow fluttuazione percentuale è dell'ordine di qualche punto percentuale ed è osservabile

Fenomeno dell'opalescenza critica



All'avvicinarsi del punto critico, il mezzo appare sempre più opaco.

Perché la luce non va dritta?



Velocità della luce in un mezzo

$$v = \frac{c}{n}$$

L'opacità è dovuta al fatto che la luce è fortemente diffusa (fenomeno di Tyndall) da un mezzo in cui ci sono variazioni di densità su scale piccole rispetto alla lunghezza d'onda della luce e tali variazioni di densità inducono, secondo Smoluchowski (1908), variazioni dell'indice di rifrazione

Gli ingredienti

- Fluttuazioni di densità in un mezzo producono diffusione della luce
- La probabilità di una fluttuazione può essere calcolata mediante la variazione di entropia corrispondente
- Allora l'intensità della luce diffusa è collegata alle proprietà termodinamiche del mezzo
- All'approssimarsi del punto critico le fluttuazioni diventano progressivamente più importanti e la diffusione della luce più intensa

Un commento

La teoria di Einstein mette in luce, per la prima volta, il ruolo importante delle fluttuazioni per comprendere il comportamento critico non solo dell'acqua ma di una grande varietà di fenomeni come la superconduttività, la superfluidità, il ferromagnetismo.

Bisognerà aspettare fino agli anni settanta del secolo scorso per arrivare ad una comprensione completa dell'importanza delle fluttuazioni in una transizione di fase

“Si possono esprimere le leggi fondamentali dell'universo che corrispondono ai due principi della termodinamica nella semplice forma seguente:

- 1 *L'energia dell'universo è costante.*
- 2 *L'entropia dell'universo tende ad un massimo. ”*

(Rudolf Clausius, (1867))

“Che in natura la transizione da uno stato probabile ad uno improbabile non avviene ugualmente spesso come l'inverso, può essere spiegato assumendo uno stato iniziale dell'intero universo altamente improbabile. ”

(Ludwig Boltzmann, Lectures on gas theory (1896))

È ragionevole l'ipotesi di Boltzmann?

“Molto bene, si può sorridere di questo; ma dovete ammettere che il modello di universo qui sviluppato è almeno privo di contraddizioni interne, ed è anche utile, poichè ci fornisce parecchi nuovi punti di vista. ”

(Ludwig Boltzmann, Lectures on gas theory (1896))

“... È necessario aggiungere alle leggi fisiche l'ipotesi che nel passato l'universo era più ordinato, nel senso tecnico (cioè con un valore più basso dell'entropia), di quanto lo sia oggi, se vogliamo comprendere l'irreversibilità. ”

(Richard Feynman, La legge fisica (1971))

Il fisico Roger Penrose stima il rapporto tra i valori dell'entropia dell'universo al momento del Big Bang, ora e al tempo della *morte termica* quando l'entropia avrà raggiunto il suo valore massimo

$$S(t_{\text{BigBang}})/S(t_{\text{ora}})/S_{\text{massima}} \sim 10^{88}/10^{101}/10^{123}$$

(Roger Penrose, La strada che porta alla realtà (2004))

In definitiva, l'ipotesi di Boltzmann è ragionevole, ma resta aperto il problema dell'origine di uno stato iniziale di bassa entropia.

Entropia e Meccanica Quantistica

Osservazione

Poiché l'analisi di Boltzmann si basa su una descrizione **classica**, ci si potrebbe chiedere se e come l'uso della **meccanica quantistica** modifica le conclusioni raggiunte

Max Planck (1858-1947)

L'entropia e il suo significato statistico sono, in realtà, gli strumenti concettuali che permettono a Planck di derivare la sua famosa formula della distribuzione spettrale dell'energia radiante e di dare inizio alla **rivoluzione quantistica**

"...io supposi che questa grandezza si sarebbe dovuta poter calcolare nella teoria elettromagnetica della radiazione con l'introduzione delle considerazioni probabilistiche, la cui importanza per il secondo principio della termodinamica è stata scoperta per primo dal sig. L. Boltzmann." (Max Planck, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **2**, 237 (1900))



Courtesy of the Clendening History of Medicine

La logica di Planck

- Dai dati sperimentali determinare la forma dell'entropia del sistema in studio (materia e radiazione)
- Calcolare l'entropia usando la **ricetta** di Boltzmann di contare il peso statistico dei macrostati e confrontarla con quella dedotta dai dati

Un atto disperato

Planck calcola il peso statistico **non come lo avrebbe fatto Boltzmann**, ma in un modo nuovo che, allora, non aveva nessuna giustificazione! Dunque resta valido il principio e l'interpretazione statistica dell'entropia, ma cambia la procedura di conteggio. Bisognerà poi aspettare un quarto di secolo quando Bose e Fermi introdurranno ufficialmente le statistiche quantistiche e il peculiare conteggio ad esse associato.

- L'interpretazione statistica della seconda legge della termodinamica rappresenta una delle conquiste più importanti della fisica dell'ottocento
- Il concetto di entropia ha svolto un ruolo cruciale nello sviluppo della meccanica quantistica e di tutta la fisica del novecento
- Tale concetto ha avuto inoltre impatto anche al di fuori di un ambito strettamente fisico (es. Il Principio della Entropia Massima)