

11. L'approccio all'equilibrio

1 La termodinamica

La teoria cinetica ci ha insegnato che la temperatura è una misura dell'energia cinetica meccanica dei costituenti elementari della materia. Questo fatto lo abbiamo ricavato nel caso dei gas, ma ha una validità generale.

Per evidenziare l'importanza di questo concetto riflettiamo sul fatto che, a partire dall'esperienza comune, siamo portati a considerare il calore come qualcosa a sè, distinto dai concetti della meccanica. Durante l'Ottocento Joule dimostrò sperimentalmente che il calore è una forma di energia. È dunque possibile trasformare l'energia meccanica in energia termica o calore. Tale equivalenza costituisce il primo principio della termodinamica. Alla luce della teoria cinetica una tale equivalenza non ci stupisce. Infatti fornire calore ad un corpo in modo che questo aumenti la sua temperatura corrisponde ad aumentare l'energia cinetica media dei suoi costituenti elementari.

2 Il secondo principio della termodinamica

È ben noto a tutti che se avviciniamo due corpi a temperatura diversa, il calore fluisce dal corpo più caldo verso quello più freddo e non viceversa. Questa, apparentemente banale, osservazione è alla base del secondo principio della termodinamica, secondo il quale in tutti i fenomeni naturali vi è una direzionalità. Nella formulazione matematica della termodinamica l'evoluzione verso l'equilibrio corrisponde ad un aumento dell'entropia. Per equilibrio si intende uno stato che una volta raggiunto non cambia più al passar del tempo. I due corpi che sono inizialmente a temperatura diversa si trovano in uno stato di non equilibrio. Mentre il calore fluisce dal corpo caldo verso quello freddo, la temperatura del primo corpo diminuisce mentre quella del secondo aumenta. Quando i due corpi hanno raggiunto la medesima temperatura il processo si ferma. Noi diciamo che i due corpi hanno raggiunto uno stato di equilibrio. Se da un lato il raggiungimento dell'equilibrio ci appare una cosa scontata, dall'altro non è evidente come ciò si concili con l'interpretazione del calore e della temperatura fornitaci dalla teoria cinetica. Per quale motivo le molecole del corpo caldo devono cedere energia meccanica alle molecole del corpo più freddo? È opportuno a questo punto precisare che ci sono due livelli di descrizione: il livello macroscopico definito dal valore di grandezze fisiche come volume, temperatura e pressione, ed il livello microscopico definito dalla descrizione del moto dei costituenti elementari. L'idea della teoria cinetica è che la descrizione del livello microscopico spiega quella del livello macroscopico. Il problema è che, mentre a livello macroscopico c'è una tendenza all'equilibrio, a livello microscopico ogni moto è perfettamente reversibile. Come si conciliano i due punti di vista?

3 Il modello di Kac

La risposta alla domanda posta al termine del precedente paragrafo è stata data da Ludwig Boltzmann. L'origine della tendenza verso l'equilibrio nasce dalla descrizione statistica che interviene nel passaggio tra il livello microscopico e quello macroscopico. Un'esposizione della teoria di Boltzmann non è qui possibile. Ci limitiamo quindi ad esporre un modello dovuto a Marc Kac. Questo modello coglie gli aspetti più significativi della teoria di Boltzmann. Il modello è mostrato in figura.

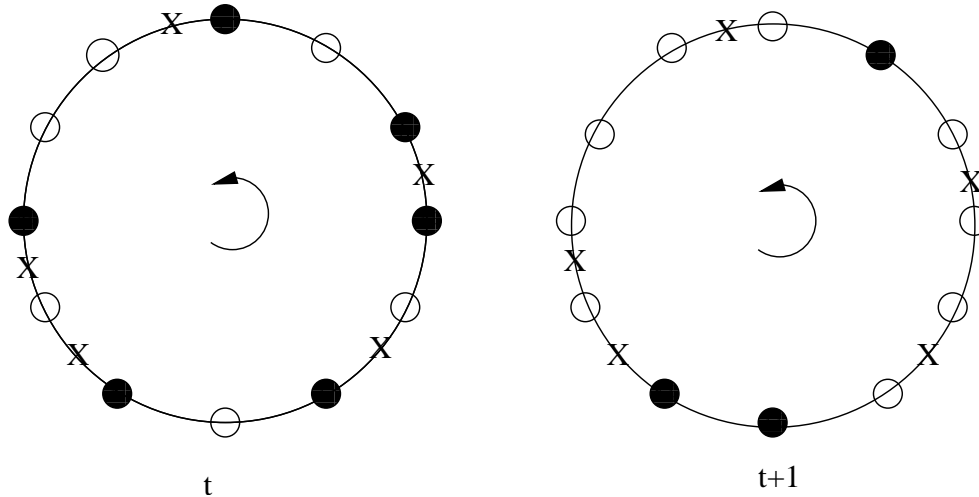


Figura 1: Il modello di Kac a due istanti successivi.

Su un anello ci sono n siti ($n = 12$ nell'esempio in figura) e su ogni sito è fissata una pallina che può essere bianca o nera. Gli intervalli tra i siti possono essere segnati con una X oppure no. Il numero degli intervalli segnati è indicato dal numero m ($m = 5$ nell'esempio in figura). L'anello ruota in senso antiorario a intervalli temporali discreti (in figura l'anello è rappresentato a due tempi successivi). Il colore delle palline è una variabile dinamica. Ad ogni rotazione elementare dell'anello, ogni pallina si sposta di un intervallo con la seguente regola:

- i) non cambia colore se l'intervallo non è contrassegnato da una X ;
- ii) cambia colore se l'intervallo è contrassegnato da una X .

Tale modello rappresenta in modo schematico quello che accade in un gas. In un gas il raggiungimento dell'equilibrio è possibile attraverso le collisioni nelle quali le molecole si scambiano energia, che quindi si ripartisce in modo opportuno.

Nel modello di Kac il colore (bianco o nero) è l'equivalente della posizione e velocità delle molecole. Descrivere il moto di una pallina significa specificare il suo colore ad ogni istante di tempo. Gli intervalli contrassegnati da una X sono l'equivalente delle collisioni. Il problema può dunque essere formulato come segue. Ad un certo istante iniziale ci sono $N_b(t = 0)$ e $N_n(t = 0)$ palline bianche e nere, rispettivamente. Ci si

chiede qual è il numero di palline bianche e nere al tempo t . Osserviamo che il numero di palline totale è n , per cui, ad ogni tempo,

$$N_b(t) + N_n(t) = n. \quad (1)$$

Le equazioni del moto possono essere formulate nel modo seguente. Sia $n_b(t)$ il numero di palline bianche che, nella rotazione tra il tempo t e $t + 1$ devono attraversare un intervallo contrassegnato da una X . Sia $n_n(t)$ l'analogia quantità per le palline nere. È chiaro che il numero di palline bianche, tra t e $t + 1$, diminuisce di $n_b(t)$ (sono le palline che diventano nere) ed aumenta di $n_n(t)$ (sono le palline che diventano bianche). Possiamo quindi scrivere le equazioni del moto nella forma

$$\begin{aligned} N_b(t+1) &= N_b(t) - n_b(t) + n_n(t) \\ N_n(t+1) &= N_n(t) - n_n(t) + n_b(t). \end{aligned} \quad (2)$$

È evidente che

$$n_b(t) + n_n(t) = m. \quad (3)$$

Per usare la (2) dobbiamo conoscere $n_b(t)$ e $n_n(t)$. Ciò può essere fatto andando a vedere dove sono le X . Se m è il numero di intervalli contrassegnati da una X , allora la probabilità per una pallina di cambiare colore è

$$p = \frac{m}{n}. \quad (4)$$

Ora interviene un'ipotesi statistica cruciale. In media, se $N_b(t)$ è il numero di palline bianche, si ha

$$n_b(t) = pN_b(t) \quad (5)$$

ed in modo analogo

$$n_n(t) = pN_n(t). \quad (6)$$

Inserendo (5) e (6) nella (2) si ha

$$\begin{aligned} N_b(t+1) &= N_b(t) - p(N_b(t) - N_n(t)) \\ N_n(t+1) &= N_n(t) - p(N_n(t) - N_b(t)), \end{aligned}$$

da cui sottraendo membro a membro le due equazioni

$$N_b(t+1) - N_n(t+1) = (1 - 2p) [N_b(t) - N_n(t)]. \quad (7)$$

Poiché $p < 1$, $1 - 2p < 1$, ad ogni passo la differenza tra palline bianche e nere diminuisce. Allora coll'aumentare del numero dei passi ci aspettiamo che il sistema tenda verso una situazione d'equilibrio caratterizzata da

$$N_b = N_n. \quad (8)$$

Se facessimo una verifica esplicita di cosa accade in realtà troveremmo che nella maggior parte dei casi il numero di palline bianche è uguale a quello delle palline nere, indipendentemente dalla situazione iniziale. Ci sono casi in cui ciò non accade. Il punto è che

tali casi sono pochi in confronto a quelli per cui si ha evoluzione verso l'equilibrio. Dunque in media si ha equilibrio. La tendenza verso l'equilibrio, che costituisce il contenuto del secondo principio della termodinamica, ha dunque origine nella descrizione statistica che congiunge i due livelli di descrizione microscopico e macroscopico.