

Irreversibilità e secondo principio della termodinamica

di Roberto Caimmi (2006)

Originario di Ancona, il Dr. Roberto Caimmi è ricercatore al Dipartimento di Astronomia dell'Università di Padova.

Questo testo è una versione migliorata dell'articolo "Il problema dell'irreversibilità" di G. Bertazzi e R. Caimmi, apparso nell'appendice del testo "Il problema della misura" di R. Caimmi, CUSL-Nuova Vita, 2000, Padova. La redazione del testo è a cura di Sabrina Masiero (Dipartimento di Astronomia dell'Università di Padova; INAF, Osservatorio Astronomico di Padova).

Il problema dell'irreversibilità, nella sua accezione più generale, nasce dalla constatazione che la maggior parte dei processi fisici è caratterizzata da una direzione privilegiata: ci si chiede allora se un tale stato di cose tragga origine dalle leggi che regolano il corso del mondo, oppure si riduca meramente a un dato osservativo giustificato dalle circostanze e in ultima analisi dai limiti naturali degli osservatori. Ovviamente il problema è di facile soluzione per tutti i sistemi fisici che per le loro caratteristiche intrinseche danno luogo a fenomeni manifestamente irreversibili (1), mentre diventa più complesso per tutti i sistemi fisici che per le loro caratteristiche intrinseche danno luogo a fenomeni almeno in linea di principio reversibili (2). In questa accezione, se l'irreversibilità che caratterizza gli eventi naturali è qualcosa di reale, che trova il suo fondamento nelle proprietà intrinseche dell'universo e permette di distinguere il passato dal futuro, come si concilia con il carattere assolutamente reversibile delle leggi del moto, che pure stanno alla base (almeno nei casi più semplici) di quegli stessi eventi naturali? Se viceversa l'irreversibilità è qualcosa di apparente che deriva dai limiti naturali degli osservatori e in assenza dei quali verrebbe meno, come considerare il secondo principio della termodinamica, che sancisce una tale irreversibilità, nei confronti di altre leggi che regolano il corso del mondo? La risposta a tali domande costituisce, nella sostanza, la soluzione al problema dell'irreversibilità.

Il concetto di probabilità

I sistemi termodinamici, nella stragrande maggioranza dei casi, sono costituiti da un numero elevatissimo di elementi (3), che da una parte rende impossibile una trattazione deterministica (4) ma dall'altra parte consente una trattazione statistica, basata sulla conoscenza di un numero ristretto di quantità osservabili quali il volume, la pressione, la temperatura. L'introduzione della statistica comporta l'accettazione di nuovi concetti primitivi e di nuovi assiomi, del tutto indipendenti da quelli della meccanica, necessari alla definizione del concetto di probabilità.

Adottando un punto di vista molto vicino a quello usato da Gibbs nella formulazione della meccanica statistica, definiamo il concetto primitivo di stato microscopico dicendo che ogni sistema statistico con condizioni iniziali assegnate può assumere, in seguito ad una transizione fissata, un certo numero di stati microscopici in corrispondenza a condizioni al contorno specificate.

Con riferimento al sistema statistico costituito da un'urna contenente N sfere identiche numerate internamente in progressione aritmetica a partire da 1, le condizioni iniziali sono costituite dai numeri associati alle sfere contenute nell'urna, la transizione è data dalle modalità con cui viene effettuata una singola estrazione, gli stati microscopici sono definiti dalle N singole $\{i\}$, $1 \leq i \leq N$, e le condizioni al contorno dal numero di sfere contenute nell'urna.

Introduciamo a questo punto, alla stregua di un assioma, il principio di indifferenza: un sistema statistico con condizioni iniziali assegnate e condizioni al contorno specificate, in seguito ad una transizione fissata può assumere indifferentemente l'uno o l'altro degli stati microscopici permessi; in termini equivalente, non esistono stati microscopici i quali, in seguito alla transizione, debbano presentarsi preferenzialmente in luogo di altri.

Con riferimento al sistema statistico costituito da un'urna contenente N sfere identiche numerate internamente in progressione aritmetica a partire da 1, il principio di indifferenza afferma che,

in seguito ad una estrazione, non esistono numeri i quali debbano presentarsi preferenzialmente in luogo di altri, nell'intervallo $1 \leq i \leq N$.

Gli stati microscopici, facendo uso di una relazione di equivalenza (5) definita nell'insieme corrispondente, possono essere ripartiti in classi di equivalenza, dove tutti gli elementi di una data classe sono caratterizzati da un attributo comune. Se la relazione di equivalenza è in qualche modo correlata ai limiti naturali degli osservatori, si dice che le classi di equivalenza costituiscono altrettanti stati macroscopici.

Con riferimento al sistema statistico costituito da un'urna contenente N sfere identiche numerate internamente in progressione aritmetica, di cui N_B bianche e $N - N_B$ nere, la relazione di equivalenza è "avere lo stesso colore di", le classi di equivalenza sono due, caratterizzate dagli attributi "bianco" e "nero"; pertanto si hanno N stati microscopici e 2 stati macroscopici.

Relativamente ad un sistema statistico con condizioni iniziali assegnate e condizioni al contorno specificate, e ad una transizione fissata, definiamo evento ogni insieme di stati microscopici e probabilità di un evento il rapporto tra il numero di stati microscopici costituenti l'evento considerato e il numero totale di stati microscopici.

Con riferimento al sistema statistico costituito da un'urna contenente N sfere identiche numerate internamente in progressione aritmetica, di cui N_B bianche e $N - N_B$ nere, e alla transizione costituita da un'estrazione singola, la probabilità dell'evento costituito da una sfera bianca è data dal rapporto N_B / N e la probabilità dell'evento costituito da una sfera nera è data dal rapporto $(N - N_B) / N$.

I limiti naturali degli osservatori non consentono la distinzione fra stati microscopici, bensì soltanto fra stati macroscopici, la cui probabilità peraltro può essere calcolata, rendendo possibile la trattazione statistica del sistema in esame. Viceversa al demone di Laplace (6), in quanto in grado di percepire singoli stati microscopici e di effettuare qualsivoglia tipo di calcolo in un tempo infinitesimo, non sarebbe preclusa una trattazione deterministica. In conclusione il concetto di probabilità, conformemente alle idee di Laplace, affonda le proprie radici in parte nella nostra conoscenza, permettendo la determinazione degli stati macroscopici di un sistema statistico, e in parte nella nostra ignoranza, impedendo la percezione di singoli stati microscopici.

Il secondo principio della termodinamica nell'accezione deterministica

Nell'ambito della termodinamica fenomenologica (7), il secondo principio può essere enunciato attraverso un certo numero di assiomi equivalenti, dove l'accettazione di uno comporta, all'interno della teoria, la derivazione dei rimanenti quali teoremi. Una prima enunciazione, che si può far risalire a Carnot (1824) ed è stata correttamente formulata da Clausius (1851) mette in rilievo l'impossibilità di un flusso spontaneo di calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo. Una seconda enunciazione, formulata da Kelvin (1851), prende atto dell'impossibilità di costruire una macchina che possa sollevare un peso semplicemente raffreddando una sorgente di calore, la qual cosa comporta l'impossibilità del moto perpetuo (inteso come generazione di lavoro in seguito all'assorbimento di calore). Infine una terza enunciazione, che si può far risalire in primo luogo a Clausius (1865) e quindi a Planck (1879) ed è stata correttamente riformulata da Planck (1882), evidenzia l'impossibilità della diminuzione di una funzione di stato, detta entropia (8), nei sistemi isolati. In questa accezione, il passaggio spontaneo di calore da un corpo più freddo a un corpo più caldo e il sollevamento di un peso in seguito al raffreddamento di una sorgente di calore, costituiscono casi particolari di processi che fanno diminuire l'entropia di un sistema isolato.

Inoltre la differenza fra il primo e il secondo principio si pone con maggior risalto: mentre l'uno regola il comportamento dell'energia nel tempo e ne esprime la conservazione relativamente ad un sistema isolato, l'altro regola il comportamento dell'entropia nel tempo e ne esprime l'inevitabile aumento relativamente ad un sistema isolato lontano dall'equilibrio (9); in altri termini, il primo principio sancisce la conservazione dell'energia in tutte le sue forme mentre il secondo principio sancisce il degrado dell'energia dalla forma macroscopica (ordinata) alla forma microscopica (disordinata).

Per conseguenza l'aumento di entropia dell'intero cosmo, inteso come un sistema isolato lontano dall'equilibrio, non può che portare alla morte termica dell'universo, come fatto notare da Kelvin e da Clausius intorno al 1852 **(10)**. Se d'altra parte i corpi costituenti l'universo obbediscono alle leggi del moto, e se la morte termica è il risultato ineluttabile della preclusione, da parte del secondo principio, di configurazioni del cosmo pur compatibili con la conservazione dell'energia, allora deve necessariamente esistere una spiegazione meccanica di questo fatto, vale a dire la possibilità di derivare, nell'ambito della teoria cinetica della materia, il secondo principio della termodinamica.

Nel recepire pienamente un'istanza di questo tipo, Boltzmann (1866) fa corrispondere al secondo principio, inteso come impossibilità della diminuzione dell'entropia, un teorema di meccanica razionale che è la generalizzazione del principio di minima azione. In un successivo approccio al problema (1872); Boltzmann fa riferimento a un sistema isolato costituito da un gas all'interno di un recipiente con pareti perfettamente lisce, elastiche, non interagenti con l'ambiente, e si pone nelle ipotesi fondamentali:

- i. **gas ideale** - a) le molecole sono sfere impenetrabili, indeformabili, identiche, e perfettamente elastiche; b) le pareti del recipiente che contiene il gas sono impenetrabili, indeformabili, lisce, e perfettamente elastiche;
- ii. **sistema isolato** - le pareti del recipiente che contiene il gas sono perfettamente isolanti, ossia tali da precludere qualsiasi scambio di calore con l'ambiente esterno al recipiente;
- iii. **principio copernicano** - le caratteristiche del gas non dipendono dalla posizione di un ipotetico osservatore che possa distinguere le molecole ad una ad una (demonietto di Maxwell) all'interno del recipiente;
- iv. **caos molecolare** - all'interno di ogni sottovolume sufficientemente piccolo da potersi trascurare rispetto al volume del recipiente, è sempre possibile trovare un numero estremamente elevato di molecole, la cui velocità differisce per un valore estremamente piccolo, a prescindere dalla direzione e dal verso di percorrenza.

In tali condizioni, Boltzmann dimostra che la funzione di stato $H(t)$ **(11)**, al passare del tempo non può che tendere verso un valore minimo e, una volta raggiunto, continuare a mantenerlo; in corrispondenza, la distribuzione di velocità nel gas $f(t)$, al passare del tempo, non può che tendere verso quella di Maxwell **(12)** e, una volta raggiuntala, continuare a mantenerla. La validità di questo enunciato, noto come teorema H di Boltzmann, comporta: (a) la derivazione del secondo principio nell'ambito della teoria cinetica della materia **(13)** seppure limitatamente a processi reversibili, in conseguenza dell'ipotesi (iii) poc'anzi enunciata; (b) un'estensione della definizione di entropia, che la termodinamica fenomenologica limitava a configurazioni di equilibrio solamente, anche a stati lontani dall'equilibrio **(14)**.

Su questi risultati grava, tuttavia, una contraddizione di fondo: da un lato, la funzione di distribuzione delle velocità, f , e la funzione H , sono considerate da un punto di vista deterministico, nel senso che i valori di tali funzioni a un istante arbitrario ma prefissato t dipendono strettamente dalle condizioni iniziali, vale a dire dai valori delle stesse funzioni a un istante antecedente arbitrario ma prefissato t_i **(15)**; dall'altro lato, le ipotesi adottate a monte (iii) e (iv), essendo di natura statistica, comportano il calcolo soltanto dei valori più probabili delle funzioni f e H a un istante arbitrario ma prefissato t , relativamente a condizioni iniziali assegnate **(16)**. Inoltre queste ipotesi di natura statistica sono totalmente scorrelate dai vincoli che potrebbero derivare dalle equazioni dinamiche esprimenti le collisioni tra molecole. Una discrepanza di questo tipo, costituita da una trattazione deterministica fondata su assunzioni di stampo probabilistico, rende il teorema H di Boltzmann, e quindi l'interpretazione del secondo principio della termodinamica nell'ambito della teoria cinetica della materia, attaccabile da critiche di varia natura.

Il paradosso della reversibilità e il paradosso della ricorrenza

Il teorema H di Boltzmann, particolarizzato al sistema isolato costituito dall'intero cosmo, predice la morte termica dell'universo; per evitare l'assurdità di una tale conclusione, Loschmidt (1876 - 1877) concepisce il paradosso della reversibilità **(17)**. Ad un universo che lentamente ma inesorabilmente si incammina verso la morte termica, si contrappone un universo stazionario nel suo complesso ed evolutivo in regioni corrispondenti ai sistemi solari. Infatti una stella, alla fine dell'evoluzione, non può rimanere indefinitivamente nello stato di morte termica; viceversa

il graduale assorbimento di calore proveniente dallo spazio interstellare farà sì che la temperatura di una stella morta aumenti progressivamente fino a che questa non potrà più sussistere come struttura in equilibrio ed esploderà catastroficamente, operando così una conversione del calore assorbito in lavoro di espansione del gas che esplose, ed originando una nebulosa genitrice a sua volta di un nuovo sistema solare. Così nelle conclusioni di Loschmidt l'universo, in quanto costituito da stelle attive e stelle estinte in numero tale da mantenersi stazionario nel suo complesso, le attive essendo destinate all'estinzione e le estinte all'attivazione, non incorrerà mai nello stato di morte termica pur nel rispetto del secondo principio della termodinamica.

Per mostrare la mancanza di coerenza interna nel teorema H di Boltzmann, Loschmidt considera un gas inizialmente non in equilibrio che evolve, conformemente al teorema citato, verso una configurazione di equilibrio (si pensi, ad esempio, all'espansione di un gas da una bombola ad una camera vuota in seguito all'apertura del rubinetto della bombola). Se, ad equilibrio raggiunto, ad ogni molecola viene conferita una velocità uguale e opposta a quella effettivamente posseduta, allora in base alle leggi della meccanica l'evoluzione del sistema procede a ritroso fino a riottenere la configurazione di partenza. Ne discende il paradosso della reversibilità: per ciascun moto meccanicamente possibile che tende verso l'equilibrio, ne esiste un altro, ugualmente possibile, che va in senso inverso e vanifica l'asserto del teorema H di Boltzmann, di una spiegazione deterministica del secondo principio della termodinamica, nell'ambito della teoria cinetica della materia.

Un nuovo attacco in questo senso, pur partendo da posizioni diverse, viene portato da Zermelo (1896) per mezzo di un teorema di Poincaré (1890) in base al quale un sistema isolato di N particelle, soggette a forze dipendenti dalle sole posizioni e con distanze mutue sempre finite, può tornare ad assumere una configurazione macroscopica (dove molecole della stessa specie sono considerate indistinguibili) vicina quanto si vuole ad una arbitraria ma prefissata in un tempo dell'ordine di 10^N anni (18). Se ogni sistema isolato costituito da N molecole di gas in un recipiente dove inizialmente vale la legge della distribuzione di velocità di Maxwell, se ne discosta dopo circa 10^N anni, allora una tale legge di distribuzione non è in grado di definire uno stato stazionario in senso stretto. Ne discende il paradosso della ricorrenza: per ogni sistema isolato inizialmente in equilibrio è possibile osservare, dopo un tempo sufficientemente lungo, lo stesso sistema lontano dall'equilibrio, che vanifica l'asserto del teorema H di Boltzmann, di una spiegazione deterministica del secondo principio della termodinamica, nell'ambito della teoria cinetica della materia.

Inteso in questi termini, il programma boltzmanniano è votato inesorabilmente al fallimento, e costituisce un aspetto del fallimento, più generale, di interpretare la scienza mediante un'istanza meccanicistica (19) e l'epistemologia mediante un'istanza materialistico-metafisica (20). Per una corretta spiegazione dei paradossi, si rivela indispensabile la ricerca di una spiegazione statistica, anziché deterministica, del secondo principio della termodinamica nell'ambito della teoria cinetica della materia (cosa che Boltzmann non riuscirà mai ad attuare completamente). Si tratta, in altre parole, di concepire la configurazione di equilibrio di un sistema fisico non già in senso meccanico alla stregua di una configurazione definitiva dalla quale non è più possibile allontanarsi in assenza di perturbazioni esterne, bensì in senso statistico alla stregua di una configurazione appartenente allo stato macroscopico con probabilità più elevata, dalla quale teoricamente è sempre possibile allontanarsi, anche se di fatto ciò non avviene.

Il secondo principio della termodinamica nell'accezione statistica

Riportiamo, in termini semplici, il procedimento seguito da Boltzmann ai fini di un'interpretazione statistica del secondo principio della termodinamica. Con riferimento ad un gas ideale, si considerino le classi di equivalenza definite nella maniera:

$$\frac{2k_u - 1}{2} \delta u < u \leq \frac{2k_u + 1}{2} \delta u ; k_u = 0, \pm 1, 2, \dots ; u = x, y, z, v_x, v_y, v_z ; \quad [1]$$

con δu tale da potersi ritenere infinitesimo per quanto riguarda l'integrazione di quantità macroscopiche, e sufficientemente grande da far sì che esista un numero molto elevato di classi del tipo considerato, ciascuna delle quali contenga ancora un numero molto elevato di molecole definite dalla [1]. Se i limiti naturali degli osservatori precludono la distinzione di due molecole

appartenenti alla stessa classe, allora ogni scambio di molecole fra le classi, che ne lasci inalterato il contenuto, individua stati microscopici indistinguibili, la cui totalità costituisce uno stato macroscopico ben definito. Risulta evidente che lo stato macroscopico più popolato (vale a dire, corrispondente al più alto numero di stati microscopici indistinguibili) è dato da quella ripartizione di molecole nelle classi di equivalenza, per cui il numero di scambi del tipo considerato è massimo; ne segue che la probabilità di osservare questo stato macroscopico è superiore alla probabilità di osservare qualsiasi altro stato macroscopico, e pertanto riesce naturale pensare alla configurazione corrispondente come alla configurazione di equilibrio.

Partendo da queste premesse, Boltzmann dimostra (1896) che dato un sistema fisico isolato in uno stato macroscopico definito, la funzione H menzionata dal teorema omonimo è proporzionale sia al logaritmo della probabilità W corrispondente allo stato macroscopico considerato, sia all'entropia S; in termini espliciti:

$$S = k \log W + \text{cost} ; [2]$$

dove k rappresenta la costante di Boltzmann (21). Per conseguenza, se si osservano transizioni da stati macroscopici meno probabili ($W \approx 0, \log W \approx 0$) a stati macroscopici più probabili ($W \approx 1, \log W \approx 0$), l'entropia in corrispondenza cresce, mentre se si osservano transizioni da stati macroscopici più probabili a stati macroscopici meno probabili, l'entropia in corrispondenza decresce. In questa accezione, il secondo principio della termodinamica stabilisce meramente che in natura si verifica la prima delle alternative menzionate, e la spiegazione dei paradossi ne discende in maniera ovvia.

Infatti, affinché abbia luogo il paradosso della reversibilità, il sistema deve trovarsi in uno stato microscopico ben determinato, la cui probabilità può considerarsi infinitesima a causa del numero elevatissimo di stati microscopici distinti che il sistema può assumere in base al principio di indifferenza; una tale situazione impedisce, di fatto, il verificarsi del paradosso. Affinché abbia luogo il paradosso della ricorrenza il sistema deve assumere, durante la sua evoluzione, uno stato microscopico già assunto in precedenza; se n è il numero di totale di stati microscopici che il sistema può assumere, allora per n molto grande la probabilità che il sistema si ritrovi in uno stato microscopico già assunto in precedenza può considerarsi infinitesima - conformemente al principio di indifferenza - per un breve tratto evolutivo, quando il numero n_0 di stati microscopici che si sono presentati in corrispondenza è trascurabile rispetto al numero totale, $n_0 \ll n$, mentre la suddetta probabilità è molto prossima alla certezza per un lungo tratto evolutivo, quando $n_0 \approx n$, in accordo con il teorema di Poincaré.

Le considerazioni esposte mostrano come il secondo principio della termodinamica sia interpretabile, seppure in maniera statistica, nell'ambito della teoria cinetica della materia, alla quale andrebbe ricondotto in ultima analisi l'inevitabile aumento dell'entropia, o equivalentemente l'inarrestabile degrado dell'energia (dalla forma ordinata, macroscopica, alla forma disordinata, microscopica), caratteristico dei fenomeni fisici (22). Va osservato comunque che il ricorso alla statistica è conseguenza dei limiti naturali degli osservatori: il demone di Laplace infatti, in quanto in grado di percepire ogni singolo stato microscopico del sistema in esame, potrebbe seguirne l'evoluzione istante per istante su scale di tempo arbitrariamente lunghe, rendendo superfluo, con l'uso dei principi della meccanica, il ricorso a quelli della termodinamica.

Il problema dell'irreversibilità

Le considerazioni finora esposte ci pongono in grado di proporre una soluzione al problema dell'irreversibilità, la quale si articola su due livelli: lo spazio matematico astratto, dove si formula ed opera la teoria (nella fattispecie, la teoria cinetica della materia), e lo spazio fisico reale, dove si svolgono i fenomeni naturali.

Con riferimento allo spazio matematico astratto, sia dato un sistema (termodinamico) isolato costituito da un gas perfetto contenuto in un recipiente; come si è avuto modo di vedere, i limiti naturali degli osservatori precludono la distinzione di tutti gli stati microscopici e permettono di riconoscere solamente un numero limitato di stati macroscopici, di cui quello relativo alla configurazione di equilibrio immensamente più popolato dei rimanenti (23). E' proprio in seguito a questa enorme disproporzione che si osservano, di fatto, soltanto transizioni verso lo stato di

equilibrio; per lo stesso motivo, ad esempio, ponendo tutte le parole della Divina Commedia dentro un'urna e ripescandole ad una ad una dopo aver rimescolato, ci si aspetta una composizione senza senso, ma ripetendo con quest'ultima composizione lo stesso procedimento non ci si aspetta di certo né la Divina Commedia, né qualsiasi altra scrittura ovunque sensata. In altre parole, la probabilità di riottenere la Divina Commedia è la stessa di riottenere una composizione arbitraria ma prefissata con le stesse parole, di fatto nulla ma tendente alla certezza al tendere all'infinito del numero di prove eseguite. In questa accezione, l'irreversibilità viene ad essere nient'altro che un'apparenza dovuta, in ultima analisi, ai limiti naturali degli osservatori; il demone di Laplace, in quanto in grado di percepire la differenza fra due stati microscopici comunque fissati, rigetterebbe come privo di senso non soltanto il concetto di irreversibilità ma anche quello di probabilità: ai suoi occhi apparirebbero soltanto eventi impossibili ed eventi certi. Per conseguenza, il secondo principio della termodinamica si muta in un teorema dimostrabile nell'ambito della teoria cinetica della materia [\(24\)](#); giova tuttavia osservare come ai fini della dimostrazione sia necessario ricorrere al principio di indifferenza, avulso in quanto tale dalle leggi della meccanica [\(25\)](#).

Con riferimento allo spazio fisico reale, tuttavia, una tale enunciazione si rivela inverificabile. Infatti se si considera, ad esempio, il sistema isolato costituito da una bombola di gas in una camera vuota all'apertura del rubinetto, si assisterà alla transizione del sistema da una configurazione meno probabile ad una configurazione più probabile. Il ritorno del sistema allo stato iniziale risulta di fatto impossibile, in quanto molto prima del tempo richiesto dal teorema di Poincaré la camera viene ad interagire con l'ambiente esterno, la razza umana si estingue oppure abbandona il pianeta, il sole si spegne, l'universo (come lo conosciamo attualmente) muore. Il fantasma dell'irreversibilità, esorcizzato nello spazio matematico astratto dal principio di indifferenza, riappare in tutta la sua drammaticità nello spazio fisico reale: la giovinezza si fa sempre più lontana, le persone care ci abbandonano, il peso dei rimpianti progressivamente aumenta. L'unica possibile via di uscita sembrerebbe quella di considerare l'intero cosmo come un sistema isolato ed applicare ad esso il teorema di Poincaré [\(26\)](#), tuttavia in questo caso è la durata limitata della vita della razza umana a precludere la verifica. In questa accezione, l'irreversibilità viene ad essere qualcosa di reale che trova il suo fondamento nelle proprietà intrinseche dell'universo e la cui esistenza va necessariamente postulata per mezzo di un assioma (principio di irreversibilità) che in quanto tale si sostituisce al secondo principio della termodinamica, dimostrato come teorema nell'ambito della teoria cinetica della materia, pur con l'ausilio del principio di indifferenza. In base alle considerazioni esposte, il principio di irreversibilità può enunciarsi come: "In natura non esistono sistemi isolati in equilibrio" dove la particolarizzazione di tale proposizione all'intero cosmo porge: "L'universo si contrae oppure si espande" [\(27\)](#) e le osservazioni, com'è noto, avvalorano l'ultima alternativa.

Conclusioni

I risultati della presente ricerca hanno mostrato la connessione esistente fra il concetto di irreversibilità e il secondo principio della termodinamica. Che quest'ultimo sia profondamente diverso dai rimanenti principi della fisica, è reso evidente da una molteplicità di fatti: potrebbe essere violato senza venir meno; la sua verifica comporterebbe una scala di tempo ben superiore all'età dell'universo; sarebbe enunciabile in un certo numero di forme equivalenti, e addirittura deducibile da un secondo assioma, il principio di indifferenza, nello spazio matematico astratto dove opera la teoria cinetica della materia.

In uno spazio di questo tipo, l'irreversibilità si riduce ad una mera illusione, come sperimentatori (ideali) sarebbero in grado di appurare osservando qualsiasi (ideale) sistema isolato per un tempo pari a quello richiesto dal teorema di Poincaré, affinché uno stato microscopico arbitrario ma prefissato sia nuovamente acquisito nel corso dell'evoluzione. Allo stesso modo, riuscirebbe possibile assistere al rientro di tutto il gas presente in una camera chiusa all'interno della bombola donde era fuoriuscito, alla riformazione del cubo di Rubik con tutte le facce monocromatiche (eseguendo le mosse conformemente al principio di indifferenza), o alla ricomposizione della Divina Commedia in seguito all'estrazione successiva di tutte le parole che la compongono da un'urna, previa effettuazione di un numero enorme di prove dello stesso tipo.

D'altra parte nello spazio fisico reale si assiste ad un'impossibilità fattuale di una verifica del secondo principio della termodinamica nel senso anzidetto, la quale risulta indeducibile dalle leggi della meccanica e deve essere necessariamente postulata alla stregua di un assioma. In questa accezione, il fantasma dell'irreversibilità si materializza in qualcosa di immanente che incombe sull'intero cosmo impedendo ad ogni sistema isolato (in equilibrio) di conservarsi tale

per un tempo pari a quello richiesto dal teorema di Poincaré, affinché uno stato microscopico arbitrario ma prefissato sia nuovamente acquisito nel corso dell'evoluzione. Allo stesso modo, le pareti di una camera chiusa perderebbero la loro tenuta prima del rientro di tutto il gas ivi presente all'interno della bombola donde era fuoriuscito, il cubo di Rubik si deteriorerebbe prima della sua riformazione con tutte le facce monocromatiche (eseguendo le mosse conformemente al principio di indifferenza), l'urna con i biglietti corrispondenti a tutte le parole della Divina Commedia si dissolverebbero prima di riottenere, in seguito ad estrazioni successive, il testo originale [\(28\)](#).

Pertanto, stando alle attuali conoscenze, non si può far altro che enunciare il principio di irreversibilità come garante per l'impossibilità di trovare, in natura, sistemi isolati in equilibrio, o in particolare per l'espansione (o la contrazione) dell'universo.

Note al testo

(1)

Ad esempio, si pensi all'uscita attraverso la porta di casa, processo che in mancanza della chiave non può essere effettuato nel senso inverso, almeno nello spazio fisico reale.

(2)

Ad esempio, si pensi all'introduzione di una goccia di vino in un bicchiere pieno di acqua e alla sua conseguente dispersione, processo che teoricamente potrebbe essere invertito conferendo simultaneamente ad ogni molecola nel bicchiere una velocità uguale ed opposta a quella effettivamente posseduta, ad un istante arbitrario ma prefissato dopo l'introduzione della goccia.

(3)

Basti pensare che, in base alla legge di Avogadro, in 1 dm³, a 0°C ed a 760 mm Hg si trovano $(2,6867773 \pm 0,0000047) \times 10^{22}$ molecole di gas.

(4)

Infatti una transizione deterministica, conformemente alle leggi della meccanica classica, comporterebbe:

- (i) la conoscenza della posizione e della velocità di ciascuna particella relativamente a un riferimento cartesiano ortogonale (Oxyz), vale a dire 6N coordinate se N è il numero totale di elementi costituenti il sistema, in corrispondenza ad un istante t_i arbitrario ma prefissato;
- (ii) l'integrazione dell'equazione del moto di ciascuna particella, vale a dire N equazioni, dall'istante iniziale t_i ad un qualsiasi istante successivo t. Si comprende facilmente come, per valori di N sufficientemente elevati, una cosa di tal genere sia, di fatto, impossibile.

(5)

Con riferimento all'insieme $I = \{a, b, c, \dots\}$, la relazione binaria R si dice di equivalenza quando è al tempo stesso riflessiva (vale aRa, per ogni elemento dell'insieme I), simmetrica (se vale aRb allora vale bRa, per ogni coppia di elementi a e b dell'insieme I), transitiva (se valgono aRb e bRc allora vale aRc, per ogni terna di elementi a, b e c dell'insieme I).

(6)

Così è stata denominata, in seguito, l'intelligenza onnisciente concepita da Laplace ("Théorie analytique des probabilités", Introduction, De la probabilité, in "Ouvres Complètes", vol. VII, ed. Gautiers Villars, Paris, 1820 - trad. it. "Opere", ed. Utet, Torino, 1967) :

"Un'Intelligenza che, per un dato istante, conoscesse tutte le forze da cui è animata la natura e la situazione rispettiva degli esseri che la compongono, se per di più fosse abbastanza profonda per sottomettere questi dati all'analisi, abbraccerebbe nella stessa formula i movimenti dei più grandi corpi dell'universo e dell'atomo più leggero: nulla sarebbe incerto per essa e l'avvenire, come il passato, sarebbe presente ai suoi occhi."

(7)

Vale a dire, intesa quale scienza a sé completamente avulsa dalla meccanica.

(8)

Ricordiamo che la funzione di stato entropia è stata definita per la prima volta da Clausius (1865) nella maniera:

$$S_f = S_i + \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

dove S denota l'entropia, Q il calore, T la temperatura, gli indici i ed f la configurazione iniziale e finale, il percorso dell'integrazione non è ciclico ma è reversibile (cioè ad ogni stadio dell'integrazione risulta possibile invertire il percorso e riottenere i valori precedenti dei parametri). Nella riformulazione di Planck (1879) il percorso di integrazione è ritenuto irreversibile e la reversibilità si riottiene soltanto in condizioni ideali. Ricordiamo che, in base alla teoria cinetica della materia, la temperatura è proporzionale all'energia cinetica traslazionale media di una singola molecola lungo una direzione qualsiasi, e il calore è proporzionale all'energia cinetica totale (di traslazione, di rotazione, di vibrazione, ecc.) di tutte le molecole.

(9)

Solo in tal caso, infatti, il processo è irreversibile (cioè ad ogni stadio dell'integrazione nell'espressione dell'entropia risulta possibile invertire il percorso e riottenere i valori precedenti dei parametri); si pensi, ad esempio, all'espansione di un gas da una bombola ad una camera vuota in seguito all'apertura del rubinetto della bombola.

(10)

Non ci sembra fuori luogo riportare l'efficace descrizione di Loschmidt (1877, Wien. Ber., vol. 75, p. 67):

"(...) l'universo intero si incammina inevitabilmente verso la sua fine, in un tempo finito anche se lunghissimo. E questo stato finale è caratterizzato da due circostanze: 1. Tutte le masse ponderabili dell'universo verranno fuse in una sola massa compatta. 2. Su di questa ogni movimento visibile cesserà, poiché l'energia cinetica totale sarà stata trasferita al movimento molecolare, che verrà diffuso sotto forma di calore in questa massa di temperatura uniforme. Questo stato di fissità e di morte durerà per tutta l'eternità."

(11)

In forma esplicita, risulta:

$$H(t) = \iiint_V f \log f \, dv_x \, dv_y \, dv_z$$

dove V rappresenta, nello spazio astratto delle velocità, il volume definito da tutte le terne (v_x, v_y, v_z) e f è la distribuzione di velocità nel gas.

(12)

Con riferimento ad un gas in equilibrio termico, Maxwell (1860) ha trovato per la frazione di molecole con velocità compresa tra v e v+dv l'espressione:

$$f(v) \, dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{v}{\alpha}\right)^2 \frac{v^2 \, dv}{\alpha^3} ; \alpha = \left(\frac{2}{3} \langle v^2 \rangle\right)^{1/2} ;$$

essendo $\langle v^2 \rangle^{1/2}$ la velocità quadratica media, ossia la radice quadrata del valor medio di v^2 . Tale risultato si fonda sull'assunzione che le componenti della velocità di ogni molecola siano fra di loro indipendenti, mentre a rigore di termini dovrebbero correlarsi alle equazioni dinamiche che esprimono le collisioni fra molecole. Ulteriori approcci al problema da parte di Maxwell (1868), Boltzmann (1868), Lorentz (1887), partono dall'ipotesi che posizione e velocità di ogni molecola siano fra di loro indipendenti, mentre a rigore di termini dovrebbero correlarsi alle equazioni dinamiche che esprimono le collisioni fra molecole.

(13)

Il legame fra la funzione H e l'entropia è esplicitato da Boltzmann nella maniera:

$$H_f - H_i = -(S_f - S_i) = - \int_{Q_i}^{Q_f} \frac{dQ}{T}$$

dove S denota l'entropia, Q il calore, T la temperatura, l'indice f uno stato del sistema posteriore nel tempo allo stato denotato dall'indice i.

(14)

Infatti, con riferimento alla formula di cui alla nota precedente, basta identificare f con uno stato dove vale la distribuzione di velocità di Maxwell e i con uno stato dove la distribuzione di velocità differisce sensibilmente da quella di Maxwell, a prescindere dal processo (reversibile o irreversibile) che porta dall'uno all'altro di tali stati, essendo per l'appunto l'entropia una funzione di stato.

(15)

Ad esempio, Boltzmann (1872, Wien. Ber., vol. 66, p. 275) afferma che:

"Se la funzione di distribuzione [di velocità, f] è in qualsiasi momento determinata dalla formula [per la distribuzione di velocità di Maxwell], allora, $\partial f / \partial \alpha = 0$, e cioè, la distribuzione [di velocità] non cambia ulteriormente col passare del tempo."

E più avanti, dopo aver sviluppato il teorema H con una logica analoga, scrive ancora:

"Si può perciò provare che, per il moto atomico di sistemi composti in maniera arbitraria di molti punti materiali, esiste sempre una certa grandezza [la funzione H] che non può aumentare a causa del moto atomico."

(16)

Ad esempio, non è proibito dalle leggi fisiche che la funzione H aumenti nel tempo, ma la probabilità che un tale evento si verifichi è estremamente bassa (tanto più bassa quanto più elevato è il numero delle molecole costituenti il gas).

(17)

Non ci sembra fuori luogo seguire la citazione di Loschmidt (1877, Wien. Ber., vol. 75, p. 67) riportata in nota (10):

"E' la mostruosità di queste conclusioni [la morte termica dell'universo] che mi ha spinto negli anni a sottoporre a prova nuovamente i fondamenti su cui esse poggiano. Questi nuovi sforzi a lungo sono stati frustrati, soprattutto perché cercavo - come tutti, del resto - la fonte del male nel secondo principio della termodinamica. Ma ogni mio tentativo di rivolgere a tale principio delle obiezioni plausibili restava vano. Infine ho fatto la sorprendente scoperta che l'origine del male non doveva affatto venir cercata nel secondo principio, ma negli assiomi posti senza dimostrazione da Thomson [Lord Kelvin] e da Clausius. Questi assiomi erano stati promossi proprio allo scopo di dimostrare il secondo principio. Ma si sa oggi che essi non sono più necessari, dopo che prima Boltzmann e poi Clausius stesso hanno stabilito una dimostrazione del secondo principio su basi del tutto differenti. La validità del secondo principio resta pertanto inalterata; se però si ammette un'influenza della gravitazione universale sull'equilibrio termodinamico dei corpi ponderabili, allora l'incanto è rotto e il futuro dell'universo prende un diverso aspetto."

(18)

Tale risultato si trova ad incarnare, sul piano scientifico, un motivo già sostenuto da pensatori quali gli orfici, i pitagorici, gli stoici, e forse Anassimandro, Eraclito ed Empedocle, per i quali gli eventi che accadono nel mondo debbono ripetersi. Così, gli "eoni" con cui gli stoici avevano identificato il tempo caratteristico dei vari ricorsi ciclici dovevano corrispondere ciascuno non già a 13 secoli come da loro ritenuto bensì a 10N anni, con N numero totale di particelle dell'universo. Inoltre, giova osservare come proprio nel periodo storico in esame la teoria dei ricorsi ciclici ricompaia in campo filosofico con Nietzsche, il quale concepiva un cosmo limitato che scorre nell'infinità temporale attraverso cicli che si ripetono in un "eterno ritorno".

(19)

Ricordiamo che secondo il meccanicismo la spiegazione di ogni fenomeno naturale è riconducibile allo studio del moto di corpuscoli, duri e impenetrabili, i quali interagiscono mutuamente mediante forze inversamente proporzionali ai quadrati delle loro distanze.

(20)

Ricordiamo che secondo il materialismo metafisico il cosmo è inteso alla stregua di un congegno indistruttibile di cui l'evoluzione futura è determinabile con la stessa sicurezza dell'evoluzione passata; in questa accezione, il processo della conoscenza consiste nell'aggiunzione di verità immutabili ed eterne, acquisite studiando una regione pur piccola del mondo, ad altre verità parimenti immutabili ed eterne, acquisite in precedenza nella stessa maniera.

(21)

Ricordiamo che la costante di Boltzmann moltiplicata per la temperatura corrisponde, relativamente ad un gas ideale in equilibrio, al doppio dell'energia cinetica media traslazionale di una molecola lungo una direzione qualsiasi; il suo valore numerico è dato da
 $k = (1,3806505 \pm 0,0000024) \times 10^{-16} \text{ erg / grado} = (1,3806505 \pm 0,0000024) \times 10^{-23} \text{ Joule / grado}$

(22)

Al riguardo, va rilevata la gravissima presa di posizione di una folta schiera di (sedicenti) filosofi per i quali il materialismo dialettico altro sarebbe se non un coacervo di truismi privi di qualsiasi efficacia esplicativa, del tipo "Tutto cambia e si sviluppa" oppure "Tutto nasce e perisce" (si veda ad esempio G. Bedeschi, "Il marxismo", cap. II, paragrafo 7, in "La filosofia italiana dal dopoguerra ad oggi", ed. Laterza, Roma, 1985). Il secondo principio della termodinamica, inteso come "Tutto si degrada" (in seguito all'aumento dell'entropia), ci sembra costituire una proposizione dello stesso tipo delle precedenti, ma non per questo un truismo privo di qualsiasi efficacia esplicativa. O forse il proposito covato in segreto dai sopra menzionati (sedicenti) filosofi è proprio quello di mostrare che anche la scienza, in definitiva, si riduce ad un pallido spettro che ci devia dalla vera conoscenza del mondo?

(23)

Allo stesso modo, ad esempio, il sistema fisico costituito da un cubo di Rubik presenta un numero limitato di stati macroscopici (intesi come "immediatamente distinguibili"), di cui quello relativo a configurazioni dove nessun colore è apparentemente dominante su ciascuna faccia risulta di gran lunga più popolato di quelli relativi a configurazioni dove un colore si presenta dominante su ciascuna faccia.

(24)

Ad esempio, con riferimento al sistema isolato costituito da una pentola piena d'acqua su di un fornello acceso, in base al secondo principio della termodinamica si dirà che, passato un certo tempo, il numero di stati microscopici caratterizzati dall'ebollizione dell'acqua è enormemente superiore al numero di stati microscopici caratterizzati dal congelamento dell'acqua per cui, di fatto, l'acqua bolle. Sotto questo aspetto, il secondo principio della termodinamica conferisce una formulazione scientifica al principio di causalità umano (si veda ad esempio D. Hume, "La natura umana", cap. VI, paragrafi 3-4-5, ed. La Nuova Italia, Firenze, 1978) in base al quale soltanto attraverso l'esperienza (individuale, sociale, storica) si può asserire che l'effetto B è dovuto alla causa A. Non ci sembra inoltre fuori luogo mettere in rilievo il carattere dialettico del secondo principio della termodinamica, che a differenza dei principi della meccanica non è contraddetto dalla sua negazione o violazione, bensì ulteriormente confermato. Infine va rilevato come il secondo principio della termodinamica, nella sua accezione statistica, mostri come sia possibile fondare sull'ignoranza (quella stessa ignoranza che rende significativo il concetto di stato macroscopico quale classe di stati microscopici definiti da una relazione di equivalenza, e quindi il concetto di probabilità) intesa socraticamente come coscienza dei propri limiti.

(25)

Se la validità del principio di indifferenza fosse estendibile al comportamento umano, vale a dire se le decisioni prese dalla mente corrispondessero a stati macroscopici formati da insiemi di configurazioni di cellule cerebrali (ciascuna delle quali potesse assumere aspetti differenti, come una moneta o un dado dopo il lancio), allora ne seguirebbe che la presenza del male nel mondo è dovuta semplicemente a questo: gli stati macroscopici relativi a decisioni che danno un cattivo comportamento sono (almeno uno) enormemente più popolati degli stati macroscopici relativi a decisioni che danno un buon comportamento.

(26)

Va notato, tuttavia, che l'universo non può considerarsi in equilibrio a causa della sua espansione, e che la validità del teorema di Poincaré è circoscritta a sistemi che si muovono in un volume limitato, cosicché l'applicazione del teorema all'intero cosmo è possibile soltanto nel caso di un universo chiuso. In tali condizioni il demone di Laplace, in quanto in grado di percepire la differenza fra due stati microscopici comunque fissati, rigetterebbe come privo di senso il concetto di irreversibilità; viceversa nel caso di un universo aperto tale concetto risulterebbe fondato anche agli occhi del demone di Laplace.

(27)

In questa accezione, giova osservare come la freccia del tempo psicologica sia conseguenza della freccia del tempo termodinamica (in base all'esperienza associamo allo scorrimento del tempo dal passato al futuro le transizioni da configurazioni meno probabili a configurazioni più probabili) e la freccia del tempo termodinamica sia conseguenza della freccia del tempo cosmologica (le caratteristiche intrinseche dell'universo, tra cui l'espansione, sono tali da precludere ogni verifica circa il ritorno di un sistema termodinamico isolato verso qualunque stato microscopico precedentemente assunto).

(28)

La vita stessa, il bene supremo, da un punto di vista termodinamico non si rivela altro che un allontanamento dallo stato di equilibrio del sistema fisico costituito da un'entità biologica, necessitante in quanto tale di un continuo lavoro dall'esterno per essere preservato, dove la probabilità di raggiungere l'equilibrio tende alla certezza al trascorrere del tempo. La morte, in questa accezione, si riduce al conseguimento di un siffatto equilibrio.