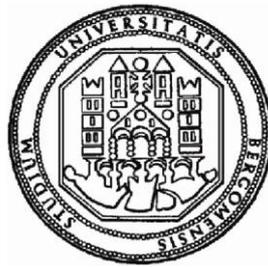


Università degli Studi di Bergamo

Scuola di Dottorato in Antropologia Culturale e Discipline Demotnoantropologiche

Dottorato di Ricerca in Antropologia ed Epistemologia della Complessità

XXV Ciclo (2010-2012)



TRA ESSERE E DIVENIRE

Oltre il paradosso dell'irreversibilità

Relatore:

Chiar.mo Prof. Enrico Renato Antonio Giannetto

Tesi di Dottorato di Ricerca di

Davide NERI

Matricola 1013269

INDICE

| | |
|---|------------|
| Introduzione | 3 |
| Parte Prima: Note storiche sul problema dell'irreversibilità | |
| 1 – Entropia e irreversibilità nella seconda metà dell'800 | 13 |
| 1.1 – Uno sguardo generale sulla fisica della seconda metà dell'800 | |
| 1.2 – Le leggi della Termodinamica Classica | |
| 1.3 – Il teorema H di Boltzmann | |
| 1.4 – Il demone di Maxwell e il congegno di Loschmidt | |
| 1.5 – L'evoluzione in senso statistico del pensiero di Boltzmann | |
| 1.6 – Il modello delle urne degli Ehrenfest | |
| 1.7 – Gli insiemi statistici | |
| 2 – Probabilità e determinismo | 53 |
| 2.1 – Probabilità e determinismo nell'opera di Laplace | |
| 2.2 – Il dibattito sulla probabilità e sul determinismo dopo Laplace | |
| 2.3 – Probabilità e seconda legge della termodinamica | |
| Parte Seconda: Una rete di relazioni interteoriche | |
| 3 – Il formalismo hamiltoniano | 73 |
| 3.1 – La Meccanica Classica | |
| 3.2 – La Termodinamica Classica | |
| 3.3 – La Meccanica Quantistica | |
| 4 – Analogie formali e schemi di corrispondenza (1) | 91 |
| 4.1 – La relazione MC-TC | |
| 4.2 – La relazione MC-MQ | |
| 5 – La Termodinamica Statistica | 109 |
| 5.1 – Il problema del rapporto tra termodinamica e atomismo | |
| 5.2 – La <i>Stosszahlansatz</i> | |
| 5.3 – Irreversibilità termodinamica e caos deterministico | |
| 5.4 – Le fluttuazioni all'equilibrio e le relazioni di indeterminazione in TS | |
| 5.5 – L'invarianza adiabatica dell'entropia di volume | |

| | |
|---|------------|
| 6 – Analogie formali e schemi di corrispondenza (2) | 125 |
| 6.1 – La relazione TC-TS | |
| 6.2 – La relazione MQ-TS | |
| Parte Terza: Questioni epistemologiche | |
| 7 – Uno schema interteorico generale | 141 |
| 7.1 – Tra essere e divenire | |
| 7.2 – Relazioni interteoriche del primo e del secondo ordine | |
| 7.3 – Formalismo hamiltoniano, complementarità e dualismo strutturale | |
| 7.4 – Principi di corrispondenza e riduzione interteorica | |
| 7.5 – Livelli di descrizione ed emergenza | |
| 8 – Il “paradosso” dell’irreversibilità | 161 |
| 8.1 – Interpretazioni della probabilità in Termodinamica Statistica | |
| 8.2 – L’analogia adiabatica | |
| 8.3 – Complementarità del primo e del secondo ordine | |
| 8.4 – Emergenza, costanti naturali e realismo | |
| Conclusione | 177 |
| Bibliografia | 183 |

Introduzione

Questa tesi affronta alcune questioni relative ai fondamenti della Termodinamica Statistica, intesa come l'insieme delle discipline che si occupano dell'interpretazione statistica delle leggi della Termodinamica Classica. Si tratta di problemi che affondano le loro radici nella fisica della seconda metà dell'800, ma che non hanno ancora trovato soluzioni generalmente condivise, anche per il fatto che la Termodinamica Statistica stessa, anziché costituire una teoria compatta, consiste di un insieme di segmenti particolari, che fanno riferimento ad ambiti più o meno ristretti e non sempre perfettamente coerenti tra loro.

Il punto di vista che viene qui esposto presenta un'interpretazione filosofica del quadro teorico della Termodinamica Statistica. Diversi elementi attraverso i quali si articola la tesi qui esposta sono già stati presentati in letteratura da diversi autori, ma nessuno di essi ha formulato una concezione dei fondamenti della teoria come quella che viene qui sostenuta. L'originalità di questo lavoro vuole consistere, appunto, in questa rilettura generale dei problemi, e in particolare di quello della irreversibilità macroscopica.

Il tema dell'irreversibilità macroscopica, che irrompe esplicitamente nella fisica teorica attraverso la formulazione della seconda legge della termodinamica, nota anche come legge dell'aumento dell'entropia, è certamente uno di quelli su cui si è maggiormente concentrato il dibattito sul ruolo del pensiero complesso nel campo della fisica.

Sin dalla sua apparizione nella seconda metà del XIX secolo, esso è stato più volte presentato sotto forma di paradosso insolubile all'interno degli schemi esplicativi e interpretativi della fisica classica, dando luogo ad un'ampia serie di approcci e ad un vastissimo dibattito che tuttora si mantiene vivo sia dal punto di vista strettamente scientifico, sia da quello filosofico.

Pur nella varietà e vastità dei contributi, attualmente si possono individuare due principali approcci al problema.

Il primo tende a vedere l'irreversibilità macroscopica come una proprietà che si manifesta nei sistemi fisici costituiti da un grande numero di componenti elementari. Il fatto che il comportamento microscopico sia regolato dalle leggi della meccanica classica o quantistica non risulta, da questo punto di vista rilevante, perché lo si ritiene pertinente al comportamento dei singoli microsistemi, senza effetti significativi sul livello macroscopico.

Questa linea di ricerca si può fare risalire a Ludwig Boltzmann e ha riscontrato anche negli anni recenti alcuni importanti progressi. Da essa si sono originati diversi filoni, in contrasto tra loro, ma che sono accomunati dalla introduzione di ipotesi statistiche in alternativa allo studio puramente meccanico del sistema nella sua completezza. Ciò ha alimentato l'idea, largamente diffusa, ma forse non sempre compresa nelle sue estreme conseguenze, che l'impiego dei metodi statistici sia intrinsecamente legato all'ignoranza delle condizioni dinamiche del sistema. Tale ignoranza, che di fatto è sempre presente quando si vuole studiare un sistema composto da un enorme numero di componenti, sarebbe compensata – ma solo in termini di descrizione accessoria – dall'uso di metodi statistici che forniscono informazioni “medie” sul comportamento della popolazione.

È stato proprio il rifiuto di questa tendenza a negare il carattere fondamentale dell'irreversibilità macroscopica e a ritenerlo dipendente dalle nostre limitate capacità osservative, che ha spinto alla nascita di un secondo approccio, che si prefigge invece di ricondurre l'irreversibilità al comportamento caotico del livello microscopico. In questo secondo indirizzo si inserisce la scuola di pensiero a cui ha dato grande impulso il chimico e fisico belga di origine russa Ilya Prigogine.

Personalmente ritengo che, per due motivi principali, l'intera questione debba essere riproposta in termini che, per certi aspetti, sono trasversali rispetto a entrambi gli indirizzi appena descritti.

1) Innanzitutto, a parziale detrimento del primo approccio (quello “dei molti componenti”), sembra molto difficile poter sostenere che l'emergenza della macro-

irreversibilità si possa inquadrare all'interno di un semplice schema di riduzione interteorica. Intendo dire che il rapporto esistente tra i due diversi livelli di descrizione (quello micro-reversibile e quello macro-irreversibile) è tutt'altro che banale e non facilmente inquadrabile all'interno di schemi interpretativi classici. L'emergenza della macro-irreversibilità (forse sarebbe meglio dire qualsiasi tipo di emergenza) richiede un inquadramento epistemologico che è estraneo ai paradigmi che hanno dominato e dominano tuttora le basi della Termodinamica Statistica e l'uso della probabilità in questa disciplina.

2) D'altra parte, le più recenti ricerche condotte su modelli statistici, rese possibili dal ricorso a strumenti di calcolo sempre più potenti, permettono di simulare in modo efficace le proprietà fondamentali dei sistemi macroscopici e rivelano che il fenomeno della macro-irreversibilità può presentarsi sia in sistemi caotici, sia in sistemi non caotici. Ciò sembra indicare che non è necessario percorrere la via del "caos microscopico" per ottenere la macro-irreversibilità. In altre parole, non è affatto evidente che la strada indicata da Prigogine sia quella corretta e vi sono diversi motivi per ritenere che il livello microscopico non svolga un ruolo essenziale nell'origine di tale fenomeno.

In questa tesi tenterò di presentare argomenti a favore di una terza soluzione, secondo la quale il problema della irreversibilità termodinamica non deve essere considerato un paradosso di tipo fisico, come si poteva pensare nell'800, ma come un "paradosso" di carattere epistemologico se si tenta di inserirlo all'interno di una concezione riduzionista, che riconosce valore di realtà ad un solo tipo di descrizione e tenta di ricondurre quelli superiori a quello fondamentale. Il superamento del problema si può ottenere se si adotta un punto di vista che, per quanto oggetto di profonde discussioni e polemiche, ha già svolto un ruolo fondamentale per la descrizione delle proprietà fisiche del mondo microscopico: lo schema della complementarità proposto da Bohr per inquadrare in un insieme coerente l'apparente contraddittorietà dei fenomeni quantistici. Sebbene il contesto teorico ed epistemologico di fine '800 e inizio '900 fosse molto più ricco e aperto di quanto si sia soliti sospettare, all'epoca in cui il problema della macro-irreversibilità è stato riconosciuto e formulato non esistevano le basi "filosofiche" per inquadrare la descrizione della realtà fisica all'interno di una relazione duale, quale

quella proposta da Bohr: in altre parole mancava l'idea di complementarità, che ammette l'esistenza di descrizioni alternative e aventi uguale *dignità*, di un dato sistema fisico. Ed è invece in tale contesto che il problema può, a mio parere, essere riconsiderato nel suo pieno significato. Ciò richiederà un'opportuna reinterpretazione del ruolo svolto dalla probabilità e dalla descrizione statistica nell'ambito della Termodinamica Statistica.

In estrema sintesi, questa tesi può essere riassunta in quattro punti fondamentali:

- 1] una concezione del mondo fisico fondata sul determinismo microscopico e su un'interpretazione soggettivista delle probabilità e dei processi termodinamici è indifendibile;
- 2] allo stesso tempo, il tentativo di considerare l'irreversibilità macroscopica come l'effetto di una irreversibilità che caratterizzerebbe lo stesso livello microscopico è tutt'altro che esente da problemi, sia a livello tecnico-formale, dove presenta inconsistenze ed elementi di arbitrarietà, sia sul piano epistemologico, dove sembra soffrire di difficoltà analoghe a quelle che vengono rimproverate all'approccio tradizionale (ricorso al riduzionismo, interpretazione della probabilità come ignoranza);
- 3] ciò che si deve superare non è tanto il determinismo microscopico quanto il riduzionismo, ammettendo invece che diversi livelli di descrizione (e di realtà, se ci si vuole impegnare anche a livello ontologico) possono avere piena autonomia e rappresentare aspetti parziali del mondo;
- 4] per essere compresa razionalmente, la coesistenza di queste descrizioni, parzialmente vere e parzialmente contraddittorie tra loro, richiede un allargamento dei criteri di razionalità tradizionalmente fondati sulla logica classica e sul ragionamento apodittico i quali, del resto, non sono in grado di fondare sé stessi in modo autoconsistente. Ciò porta ad inquadrare l'intera problematica a livello metateorico, in termini di complementarità.

Quella che verrà qui presentata è quindi un'interpretazione del problema dell'irreversibilità alternativa sia rispetto a quella più tradizionale, sia in rapporto con quella proposta negli ultimi anni da Prigogine e collaboratori.

Per essere formulata, questa interpretazione non richiede tanto risultati teorici

innovativi, quanto una rilettura storica ed epistemologica delle ricerche che su questo tema sono state svolte a partire da Maxwell e Boltzmann. L'idea di fondo che ne costituisce l'asse portante è che il problema dell'irreversibilità non possa essere affrontato e risolto se non all'interno di un quadro metateorico.

Questo lavoro presenta tre livelli di discorso, che vengono sviluppati nelle tre parti del testo: uno storico, uno tecnico-formale (senza il quale non si potrebbero nemmeno definire i termini del problema) ed uno epistemologico.

Il livello storico, che costituisce l'oggetto della prima parte (capitoli 1 e 2) è a mio parere fondamentale perché ritengo che sia impossibile comprendere la scienza – e la natura di cui essa in qualche modo vuole parlare razionalmente – indipendentemente dalla storicità di entrambe. Le teorie fisiche che costituiscono il principale oggetto della presente analisi possono essere pensate solo parzialmente come sistemi logico-formali cristallizzati e compiuti. Esse, in realtà, non sono mai definitive, ma continuano ad evolversi nel tempo, rinnovandosi continuamente. Ne consegue che la dimensione logico-formale, che ci descrive una teoria nel suo *essere* oggi, deve essere integrata da una visione che illustri il suo *divenire* e che ci dia la consapevolezza che essa è ancora suscettibile di aggiustamenti, ampliamenti e integrazioni.

La prima parte della tesi ha lo scopo di stabilire, a partire da una ricostruzione storica, la natura e i termini del problema. Essa si propone inoltre di definire le posizioni epistemologiche di vari protagonisti del dibattito sull'irreversibilità nella seconda metà dell'800. L'analisi delle loro idee è estremamente importante per definire il contesto filosofico all'interno del quale si è sviluppato il dibattito e per comprendere perché il paradigma dominante sul ruolo della probabilità e sulla relazione esistente tra i diversi livelli di descrizione può avere influito sul mancato superamento del “paradosso” della irreversibilità.

La seconda parte (capitoli 3-6), che tratta principalmente gli aspetti tecnico-formali, si propone invece di analizzare alcuni aspetti formali della meccanica classica (MC), della termodinamica classica (TC), della meccanica quantistica (MQ) e della termodinamica statistica (TS), al fine di giungere a costruire tra queste teorie una rete di relazioni interteoriche che può avvalorare l'idea che il “paradosso” dell'irreversibilità trovi la sua piena soluzione a livello epistemologico, sulla base dell'idea di complementarità.

Nella terza parte (capitoli 7-8) tenterò infine di sviluppare un quadro interpretativo coerente sul problema dell'irreversibilità a livello epistemologico, analizzando alcuni risultati recenti che rafforzano gli argomenti già proposti da Boltzmann, rileggendoli in chiave “complementare” ed evuzionistica, in termini che egli non poteva utilizzare all'interno del suo contesto culturale, per quanto fosse consapevole che anche le “leggi del pensiero”, e non solo quelle della scienza, devono essere adattate ai problemi che la ricerca scientifica ci pone continuamente di fronte e possiedono quindi una loro intrinseca storicità.

Come apparirà evidente durante la lettura di queste pagine, lo sfondo “metafisico” di questa tesi deve ritrovarsi nella convinzione che le nostre idee sul mondo sono il frutto di un'attività creativa che si sviluppa attraverso un processo di continuo adattamento ai vincoli che ci provengono dall'esterno. La dicotomia tra realismo e convenzionalismo si potrebbe quindi superare per mezzo di una concezione dinamica, evuzionistica, dell'epistemologia. La domanda forse più fondamentale sul senso della nostra conoscenza, se cioè “stiamo imparando a riconoscere la struttura del mondo o stiamo imponendo al mondo una certa struttura”¹ troverebbe così una risposta di mediazione: né l'uno né l'altro, se presi singolarmente, ma entrambi in una certa misura. Personalmente, pur non potendolo *dimostrare*, sono portato a pensare che le resistenze che le nostre teorie e i nostri concetti incontrano rimandino a qualche forma di realtà indipendente. Qualsiasi alternativa, che porterebbe ad esagerare il peso della possibilità umana nel creare rappresentazioni del mondo o nel farsene legislatore sarebbe a mio parere un errore non solo sul piano epistemologico, ma anche su quello etico e politico. Come ammoniva Bertrand Russell nel 1945, al termine di una catastrofe alle cui origini si poteva rintracciare anche un certo tipo di pensiero filosofico, pensare che nella nostra continua interazione col mondo vi sia qualcosa di indipendente dal nostro arbitrio o dalle nostre convenzioni costituisce un “necessario elemento di umiltà” la cui rimozione “aumenta il rischio di un grande disastro sociale”². Se è vero, come dice Vico, che possiamo conoscere solo ciò che facciamo, non è però saggio credere che tutto si esaurisca nelle nostre opere e nelle creazioni.

¹ Varzi 2010, p. 3.

² Russell 1945, p.828. Il passo citato si trova a p. 788 dell'edizione italiana.

Le considerazioni che verranno sviluppate nelle pagine seguenti riveleranno una traccia di come i vincoli esterni si manifestano, costringendo i nostri concetti ad un processo di incessante adattamento. Essi emergono infatti in corrispondenza delle costanti naturali di Planck e di Boltzmann, la cui presenza pone limitazioni alla definizione e all'uso dei concetti che utilizziamo per descrivere i fenomeni naturali. L'evoluzione, la modifica, l'abbandono stesso di tali concetti si presentano così come il frutto di un permanente confronto tra ciò che noi ipotizziamo e ciò che il *mondo esterno* ci impone.

Il lavoro che viene qui presentato tratta di temi che ho già affrontato in alcuni lavori scritti diversi anni fa³, rispetto ai quali ho ampliato e modificato la mia posizione. L'interpretazione dell'irreversibilità macroscopica è qui inserita in un quadro più articolato rispetto al precedente.

³ Neri 1987 e 1993.

Parte Prima

Note storiche sul problema dell'irreversibilità

Venuta la sera, mi ritorno a casa ed entro nel mio scrittoio; e in sull'uscio mi spoglio quella veste cotidiana, piena di fango e di loto, e mi metto panni reali e curiali; e rivestito condecientemente, entro nelle antique corti delli antiqui huomini, dove, da loro ricevuto amorevolmente, mi pasco di quel cibo, che solum è mio e che io nacqui per lui; dove io non mi vergogno parlare con loro e domandarli della ragione delle loro azioni; e quelli per loro humanità mi rispondono; e non sento per quattro hore di tempo alcuna noia, sdimentico ogni affanno, non temo la povertà, non mi sbigottisce la morte: tutto mi transferisco in loro.

Niccolò Machiavelli

Lettera a Francesco Vettori del 10 dicembre 1513

1 – Entropia e irreversibilità nella seconda metà dell’800

1.1 – Uno sguardo generale sulla fisica della seconda metà dell’800

Il problema dell’irreversibilità ha assunto una posizione centrale nella fisica classica durante la seconda metà dell’800, in stretta relazione con l’introduzione del concetto di entropia. La sua comparsa è stata tutt’altro che evidente e immediata, sia a causa della difficoltà con cui il concetto di entropia venne accolto e compreso, ma anche perché da più parti si riteneva che la stessa irreversibilità dei processi macroscopici si sarebbe prima o poi, in qualche modo, dissolta all’interno di una visione generale dei fenomeni fisici fondata sul determinismo e sulla reversibilità dinamica. Emblematica in questo senso è un’affermazione di Helmholtz del 1886:

per quanto riguarda i processi irreversibili, sembra che la loro irreversibilità non abbia un fondamento sostanziale, ma dipenda dalla limitatezza dei nostri mezzi, che non ci permettono di riordinare moti atomici o di determinare l’inversione esatta del movimento di tutti gli atomi coinvolti nel moto di agitazione termica.⁴

In forme più o meno simili, molti altri autori di quel periodo e del secolo successivo hanno tentato di relegare l’irreversibilità al mondo dell’apparenza, attribuendo un carattere di realtà al solo livello dinamico, quello che, nelle parole di Prigogine⁵, caratterizza la “fisica dell’essere”.

Eppure, da allora, il problema della irreversibilità macroscopica ha resistito ad ogni tentativo di riduzione o di rimozione, e tuttora può considerarsi insoluto. Per comprenderne la natura è necessario ripartire dalle origini, in quanto i filoni di ricerca che, muovendosi in varie direzioni, hanno tentato di affrontarlo, trovano le loro radici nei primi tentativi compiuti nella seconda metà dell’800, in particolare nell’opera di

⁴ Helmholtz 1886. Il passo citato è a p. 659 della traduzione italiana.

⁵ Prigogine 1980.

Ludwig Boltzmann.

Non è possibile quindi affrontare un discorso su questo tema prescindendo da una descrizione, seppure sommaria, del quadro generale delle conoscenze fisiche di quel periodo. Anche se le eccessive schematizzazioni non si addicono alla descrizione di una fase storica così lunga e complessa, tuttavia è necessario raccogliere le idee su alcuni punti fondamentali, ben sapendo che in questo modo si corre il rischio di distorcere o di semplificare la realtà. A queste distorsioni e semplificazioni si cercherà di porre rimedio nel corso dello sviluppo del testo.

Da un punto di vista generale, intorno al 1850:

1] la dinamica classica, fondata sull'opera di Newton, ma anche estesa ed approfondita nel periodo 1700-1850 per quanto riguarda sia il suo campo di applicazione, sia l'analisi dei suoi fondamenti, è ancora il settore della fisica più sviluppato. La sua formulazione a livello fisico-matematico ha raggiunto la piena maturità tra la fine del '700 e l'inizio dell'800, soprattutto grazie all'opera di Lagrange, Hamilton e Jacobi;

2] nuovi campi della fisica (elettromagnetismo, termodinamica, ottica) stanno raggiungendo un elevato livello di maturità, passando da una fase descrittiva e fenomenologica ad una fase di elevata elaborazione formale e di sintesi teorica. In particolare, la termodinamica classica ottiene la sua piena formulazione intorno al 1865 con l'introduzione del concetto di entropia da parte di Rudolf Clausius⁶, mentre la teoria elettromagnetica si sviluppa negli stessi anni attraverso due filoni di ricerca (quello continentale dell'azione a contatto e quello britannico dell'azione a distanza) giungendo a un compimento – che in parte è una sintesi dei due indirizzi – negli anni Settanta e Ottanta, con la formulazione della teoria di Maxwell del campo elettromagnetico e le sue conferme sperimentali da parte di Hertz. L'ottica stessa, superando momentaneamente il dualismo tra le teorie corpuscolari e ondulatorie, viene interpretata come un capitolo dell'elettromagnetismo. La meccanica, tuttavia, continua a rappresentare una sorta di modello di riferimento a cui – per ragioni che alcuni ritengono di necessità, altri semplicemente di convenienza – si tendono spesso a

⁶ Clausius 1865.

ricondurre le nuove conoscenze fisiche⁷;

3] questo atteggiamento, che si può generalmente definire *meccanicista*, si manifesta tuttavia in forme molto diversificate tra loro: si assiste a tentativi di riduzione diretta di fenomeni non meccanici alle proprietà meccaniche dei sistemi fisici (soprattutto sulla base dell'ipotesi che essi siano costituiti da elementi microscopici il cui comportamento è regolato dalle leggi della dinamica classica), ma si assiste anche a un largo uso di modelli e di analogie formali che, pur ispirandosi alle proprietà dei sistemi meccanici e al formalismo generale della teoria, tendono ad evitare eccessive compromissioni sul piano ontologico. Vi è infatti una larga consapevolezza del fatto che, per uno stesso sistema macroscopico, è possibile costruire un'infinità di modelli microscopici equivalenti, e si ritiene quindi velleitario privilegiarne qualcuno attribuendogli la capacità di rappresentare effettivamente il sistema studiato. Del resto, la limitatezza delle tecniche sperimentali rende impossibile l'osservazione diretta del livello microscopico e fa apparire essenzialmente speculative le ipotesi sulla sua struttura. L'utilizzo stesso di tali modelli e analogie viene condotto con modalità diverse e spesso estremamente raffinate sia sul piano metodologico che su quello epistemologico⁸;

4] negli stessi anni si assiste però anche allo sviluppo di tendenze che mirano a privare la meccanica della sua posizione dominante: nascono infatti scuole di pensiero che riconoscono alle nuove discipline appena formate un carattere autonomo e irriducibile, in certi casi perfino prioritario. Ciò accade in particolare per la termodinamica, le cui leggi erano per taluni – come il giovane Max Planck – la forma più generale e assoluta della conoscenza del mondo fisico. In questo atteggiamento i termodinamici “puri” erano confortati dal fatto che la teoria portata a compimento da Clausius è una teoria fenomenologica saldamente fondata a livello sperimentale, ma non è compromessa in

⁷ Sulla storia della fisica dell'800 esiste una letteratura pressoché sconfinata. Volendo fare riferimento solo alla termodinamica e alla teoria cinetica posso citare i testi che ho consultato maggiormente: quelli di Brush 1976 e Bellone 1973. A questi si dovrebbero aggiungere numerosi articoli, che verranno citati lungo il testo, quando si tratteranno le questioni che essi affrontano più direttamente. Sul legame tra termodinamica, meccanica statistica e origine della teoria quantistica è fondamentale il testo di Kuhn 1978.

⁸ La varietà di atteggiamenti assunti dai fisici dell'800 in merito all'utilizzo dei modelli e delle analogie meccaniche è estremamente diversificata ed è stata oggetto di una grande quantità di studi storici. Posso citare, tra gli altri, quelli ormai classici di Klein 1972 e 1974 e di Turner 1955. Avrò modo di tornare su questo punto nella Seconda parte della tesi, quando analizzerò le relazioni interteoriche che coinvolgono, tra l'altro, la meccanica classica e la termodinamica.

alcun modo con qualsiasi tipo di ipotesi sulla struttura della materia.⁹

Altri cercano di porre la meccanica in una posizione secondaria, privilegiando nuovi campi della conoscenza fisica (si veda per esempio il tentativo di riduzione della meccanica all'elettromagnetismo attraverso l'interpretazione del concetto di massa in senso elettromagnetico, tentativo condotto dai sostenitori della *concezione elettromagnetica della natura*).

Infine vi è il progetto, portato avanti dai sostenitori dell'*energetica*, di costruire una nuova visione generale del mondo fisico sulla base del solo principio di conservazione dell'energia considerata, con tutte le sue manifestazioni, come un concetto unificante. L'*energetica* si proponeva in questo modo di descrivere tutti i fenomeni naturali. In particolare, tale indirizzo negava anche alla seconda legge della termodinamica un carattere fondamentale, ritenendola in qualche modo riducibile alla prima¹⁰.

L'idea che accomuna questi indirizzi, i quali peraltro si svilupparono indipendentemente e anche in competizione tra loro, può forse riassumersi in una affermazione di E. Mach:

La concezione secondo cui la meccanica è il fondamento di tutte le altre parti della fisica, e perciò tutti i fenomeni fisici devono essere spiegati meccanicamente, è per noi un pregiudizio. La conoscenza più antica in ordine di tempo non deve necessariamente restare il fondamento dell'intelligibilità di ciò che è scoperto più tardi.¹¹

5] in questo contesto l'ipotesi atomica (o più generalmente l'ipotesi che la materia sia

⁹ Sin dai primi anni dell'800 Joseph Fourier aveva sostenuto, nel contesto della teoria del calorico, la irriducibilità dei fenomeni termici alla meccanica classica. Nel *Discours préliminaire* della sua *Théorie analytique de la chaleur* si legge: "Nonostante la vasta portata delle teorie meccaniche, esse non possono essere applicate per spiegare gli effetti del calore." (citato in Bellone 1978, p. 108). Il fatto che la teoria di Fourier sulla conduzione del calore abbia costituito un elemento di effettiva rottura in una tradizione dominata dal dogma della reversibilità è tuttavia molto discutibile sul piano storico: si veda per esempio Brush 1976, capitolo 14. In ogni caso la scoperta del primo principio della termodinamica, intorno al 1850, aveva portato a riconoscere il calore come una forma di energia, modificando in modo sostanziale il quadro teorico in cui si doveva definire il rapporto meccanica-termodinamica.

¹⁰ I principali energetisti, Georg Helm e Wilhelm Ostwald, furono protagonisti di accese polemiche sia con i fautori della teoria cinetica, come Boltzmann, sia con i termodinamici puri, come Planck. Gli sviluppi della fisica tra la fine dell'800 e l'inizio del '900 fecero perdere ogni sostegno alla dottrina da essi sostenuta. Un saggio che permette di inquadrare da un punto di vista generale l'intera problematica è quello di Hiebert 1975. Le posizioni di Boltzmann e Planck sull'*energetica* sono chiaramente esposte in: Boltzmann 1999 (in particolare nel capitolo *Sull'energetica*) e in Planck 1948 (in particolare nell'*Autobiografia scientifica*, a p. 11 dell'edizione italiana).

¹¹ Mach 1883. Il passo citato è a p. 484 dell'edizione italiana.

dotata di una struttura microscopica discreta) svolgeva un ruolo centrale: da un lato le evidenze sperimentali che si accumulavano indicavano l'esistenza di profonde regolarità nella struttura dei corpi macroscopici (incoraggiando così la formulazione di ipotesi sulle proprietà del livello microscopico), dall'altro lato l'impossibilità di evidenziare sperimentalmente in modo diretto l'esistenza di tale livello fondamentale portava a ritenere che gli atomi fossero semplici finzioni matematiche utili per trattare determinati problemi, ma faceva altresì sospettare che attraverso di essi si potessero introdurre nella fisica concetti metafisici ad essa estranei sul piano metodologico. A questo riguardo ebbe un notevole peso la polemica tra Mach e Boltzmann, che fu superata solo con le scoperte fondamentali compiute sulla struttura atomica all'inizio del '900¹².

Come si può comprendere da questo quadro, sarebbe profondamente errato pensare che la fisica della seconda metà dell'800 fosse dominata da un monolitico paradigma meccanicista. L'intreccio di relazioni, azioni e retro-azioni reciproche tra i vari settori di ricerca che ha caratterizzato la fisica in questo secolo è talmente complesso che meriterebbe ben altra trattazione. Esso è inoltre arricchito dal fatto che la consapevolezza epistemologica degli scienziati coinvolti nei grandi dibattiti sui fondamenti della fisica era tutt'altro che banale e superficiale e coinvolgeva gli aspetti più generali della riflessione filosofica.

È in questo contesto che si giunge alla formulazione matura delle leggi della termodinamica e ai primi tentativi di interpretarle sulla base della teoria cinetica.

Nel 1865 Clausius introduce il concetto di entropia e mostra che per mezzo di esso è possibile esprimere in modo diretto la tendenza irreversibile che si osserva nei fenomeni termici. La termodinamica risulta così fondata su due principi fondamentali: il primo esprime la legge di conservazione dell'energia, il secondo la tendenza all'aumento

¹² Il confronto tra Mach e Boltzmann sulla legittimità scientifica dell'ipotesi atomica si protrasse per lunghi anni. La posizione di Mach emerge chiaramente in alcune pagine di Mach 1883, dove si afferma che "gli atomi non possono essere percepiti dai sensi poiché, come tutte le sostanze, sono enti mentali" (p. 478). Boltzmann, da parte sua, nella conferenza del 1904 *Sulla Meccanica Statistica* (contenuta in Boltzmann 1999, p.195) sosteneva che "l'edificio delle nostre teorie [...] si compone di molte immagini arbitrarie della connessione tra fenomeni, ossia di ipotesi [che] daranno un costante stimolo per esperimenti di nuovo tipo e diventeranno capaci di esplorare scoperte del tutto inattese." E ancora: "i più vari dati della termologia, della chimica e della cristallografia indicano che lo spazio nei corpi apparentemente continui non è assolutamente riempito dalla materia indifferentemente e uniformemente, ma che in esso si trovano degli individui di numero incredibilmente grande, le molecole e gli atomi..." (in: Boltzmann 1999, pp. 197-8 e p. 205).

dell'entropia. Facendo riferimento ad un insieme di corpi macroscopici che subiscono trasformazioni durante le quali scambiano tra loro calore e lavoro, le due leggi permettono di affermare che: α) l'energia totale che tali sistemi possiedono all'inizio del processo è la stessa che essi possiedono alla fine (in pratica possono solo scambiarsela, ma non crearla o distruggerla); β) l'entropia totale dei sistemi deve invece alla fine essere aumentata o tutt'al più, nel caso ideale e poco realistico in cui le trasformazioni avvenute si possono considerare reversibili, essa deve essere rimasta costante¹³.

La seconda legge, nella forma che io le ho dato, stabilisce il fatto che tutte le trasformazioni che avvengono in natura avvengono spontaneamente – e cioè senza compensazione alcuna – in una certa direzione che io ho assunto come positiva, e che esse possono svolgersi nella direzione opposta, o negativa, solo in modo tale da venir compensate da altre trasformazioni positive contemporanee.[...] La conclusione è che se, fra tutte le modificazioni di stato che avvengono nell'universo, le trasformazioni che si sviluppano in una certa direzione superano in grandezza quelle che si sviluppano nella direzione contraria, allora la condizione generale dell'universo si modificherà sempre più lungo la prima direzione, e l'universo stesso tenderà continuamente ad avvicinarsi ad uno stato finale. [...] Per ora mi limito ad annunciare, come risultato del mio argomento, che se noi pensiamo che quella quantità che io, in riferimento ad un solo corpo, ho chiamato entropia, sia stata elaborata in modo coerente e tenendo conto di tutte le circostanze e che essa sia applicata a tutto l'universo; e se la usiamo insieme all'altro più semplice concetto di energia; ebbene, allora possiamo esprimere in forma semplice le leggi fondamentali dell'universo che corrispondono alle due leggi fondamentali della teoria meccanica del calore: 1) L'energia dell'universo è costante; 2) L'entropia dell'universo aumenta sempre.¹⁴

Quanto appena citato si riferisce a una descrizione dei fenomeni termici condotta a livello macroscopico-fenomenologico, indipendentemente da ogni ipotesi sulla struttura atomico-molecolare dei corpi. Tuttavia, tra la fine degli anni Cinquanta e l'inizio degli anni Sessanta sia Clausius che Maxwell presentano alcuni importanti lavori sulla teoria

¹³ Clausius 1865.

¹⁴ Clausius 1865. Il passo è citato nella traduzione italiana di Bellone 1978, pp. 244-245.

cinetica dei gas¹⁵, ovvero sulla teoria che, supponendo i gas composti di un enorme numero di molecole microscopiche, tenta di spiegare il comportamento macroscopico dei gas interpretando le grandezze che lo caratterizzano (pressione, temperatura,...) come proprietà derivanti dal moto di tali molecole. Nel fare questo entrambi utilizzano concetti statistici. In particolare, Clausius riesce ad interpretare la pressione dei gas come un effetto medio delle collisioni molecolari e la temperatura come una quantità legata in qualche modo all'energia cinetica media di traslazione di tali molecole. Clausius introduce inoltre una quantità, il libero cammino medio, che rappresenta la lunghezza che mediamente una molecola riesce a percorrere tra due collisioni successive. Maxwell, da parte sua, ricava una legge che descrive in quale modo si devono considerare distribuite le velocità delle molecole di un gas che si trova in uno stato di equilibrio. La legge di distribuzione ottenuta da Maxwell rivela quindi che un gas in equilibrio non è composto da molecole aventi tutte la stessa velocità, bensì da ben precise proporzioni di molecole lente e veloci.

Tali ricerche, che chiariscono aspetti fondamentali relativi all'interpretazione cinetica dello stato di equilibrio in cui un gas permane se, dopo averlo raggiunto, non viene perturbato dall'esterno, affrontano tuttavia solo in parte il problema dell'irreversibilità, ovvero il problema di come un gas, che si trova inizialmente lontano dall'equilibrio, possa raggiungere tale stato e rimanervi in assenza di perturbazioni esterne.

Sia Clausius che Maxwell tentarono di descrivere da un punto di vista cinetico la conduzione nei gas, ottenendo risultati parziali, ma il primo tentativo diretto a collegare la grandezza che caratterizza i processi irreversibili, cioè l'entropia, con le quantità che descrivono un gas da un punto di vista dinamico fu compiuto da Boltzmann. Egli aveva due obiettivi: 1) ricavare la tendenza verso l'equilibrio di una qualsiasi distribuzione iniziale delle velocità molecolari come semplice effetto delle reciproche collisioni, e 2) mostrare che la tendenza si arresta quando la distribuzione di tali velocità viene a corrispondere a quella ottenuta da Maxwell.¹⁶

¹⁵ Clausius 1857, Clausius 1858, Maxwell 1860, Maxwell 1866.

¹⁶ Sul contributo di Boltzmann all'interpretazione statistica della termodinamica si veda: Klein 1973; Cercignani 1997.

1.2 – Le leggi della Termodinamica Classica

Prima di addentrarsi nei dettagli dell'approccio boltzmanniano è necessario a questo punto un approfondimento sui contenuti della termodinamica, per mezzo del quale sia possibile definire anche a livello tecnico-formale la natura dei problemi di cui si discuterà in questo lavoro.

La termodinamica classica, che d'ora in poi verrà indicata con la sigla TC, è una teoria fisica che descrive il comportamento dei corpi macroscopici indipendentemente dalla loro struttura interna, per mezzo di poche variabili legate tra loro da due relazioni fondamentali, note come leggi della TC: la prima, come si è detto, non è altro che l'espressione del principio di conservazione dell'energia riferito alle trasformazioni che un dato sistema può compiere interagendo con l'ambiente. Se con E indichiamo l'energia interna del sistema e con dE la sua variazione, con δQ e δL le quantità d'energia scambiate con l'esterno sotto forma di calore e di lavoro, la legge assume la forma:

$$dE = \delta Q + \delta L. \quad [1]$$

Le quantità dE , δQ , δL assumono valori positivi o negativi a seconda che si riferiscano ad entrate o ad uscite di energia dal sistema. La [1] esprime dunque un bilancio energetico, affermando che un sistema non può variare la propria energia creandola dal nulla o distruggendola, ma solo scambiandola con l'ambiente che lo circonda.

L'energia interna è una funzione di stato del sistema e ad essa si può attribuire un valore definito per ciascuno stato del sistema. Quando si porta un sistema da uno stato A a uno stato B la variazione di E , espressa dalla differenza $E_B - E_A$, è sempre la stessa indipendentemente dal processo compiuto. Lo stesso non si può dire per il calore Q e per il lavoro L . Le loro variazioni, sono indicate con δ perché, a differenza di quelle delle funzioni di stato, dipendono dal particolare tipo di trasformazione effettuata. Per questo motivo si dice che δQ e δL non sono differenziali esatti.

Nei casi più semplici, gli unici che verranno qui considerati, gli scambi di lavoro si possono ottenere attraverso variazioni di volume del sistema generate dall'azione di forze esercitate sulle superfici di separazione tra sistema e ambiente. In tali casi il lavoro si può scrivere nella forma $\delta L = -PdV$, dove P è la pressione e dV la variazione del volume. Un sistema può aumentare il proprio volume ($dV > 0$) esercitando forze che ne

riducono l'energia interna ($\delta L < 0$). Se la forza è esercitata dall'esterno e produce una riduzione del volume ($dV < 0$) allora il lavoro è positivo e contribuisce all'aumento dell'energia interna ($\delta L > 0$).

La prima legge della TC non pone grossi problemi interpretativi da un punto di vista meccanico. L'energia interna si può considerare una grandezza interpretabile meccanicamente come la somma delle energie delle singole parti del sistema, e tali parti si possono considerare sia come molecole che si muovono in accordo con le leggi della Meccanica Classica (d'ora in poi indicata con MC), sia come porzioni di un mezzo continuo. Il calore, che da un punto di vista macroscopico si può definire come energia scambiata in virtù di una differenza di temperatura tra i corpi, è a sua volta interpretabile meccanicamente. La distinzione tra calore e lavoro si riduce, in questo contesto, a una distinzione tra grandezze meccaniche relative a moti e forze che si manifestano, rispettivamente, a livello microscopico e macroscopico. Non a caso, negli anni immediatamente successivi alla formulazione delle leggi della TC, per evidenziare la natura meccanica del calore, per definirlo si usava frequentemente l'espressione "il tipo di moto che chiamiamo calore".

Se ci si attiene a quanto è permesso e vietato dalla prima legge, ci si rende facilmente conto che in natura varie trasformazioni che, sulla base della [1], potrebbero svolgersi in entrambi i sensi, in realtà avvengono in uno solo dei due. Tipici esempi possono essere lo smorzamento del moto di un pendolo oppure lo stabilirsi dell'equilibrio termico tra due corpi che si trovavano inizialmente a diverse temperature. Tali processi sembrano essere caratterizzati da una unidirezionalità che la [1] non riesce a giustificare: essa infatti non esclude che essi avvengano in senso contrario a quello generalmente osservato. In accordo con il principio di conservazione dell'energia, infatti, un pendolo potrebbe mettersi in moto "spontaneamente" prelevando calore dall'ambiente, e due corpi inizialmente in equilibrio potrebbero allontanarsi, grazie al raffreddamento dell'uno e al riscaldamento dell'altro.

Le asimmetrie che osserviamo costituiscono l'oggetto della seconda legge della TC, la cui formulazione passa attraverso l'introduzione di un'altra funzione di stato dei sistemi termodinamici: l'entropia S . Per mezzo di tale grandezza possiamo esprimere il calore scambiato nella forma $\delta Q \leq TdS$, dove T è la temperatura del sistema. Il simbolo di

uguaglianza si applica nei casi in cui le trasformazioni sono reversibili.

Per comprendere il senso della relazione tra calore ed entropia si può inquadrare il problema nei termini seguenti. Dati due stati di equilibrio A e B di un sistema termodinamico, è sempre possibile collegarli con una trasformazione adiabatica, ovvero con una trasformazione che avviene senza scambi di calore tra sistema e ambiente ($\delta Q=0$). Tuttavia, accade generalmente che la trasformazione possa avvenire in una sola direzione: da A verso B *oppure* da B verso A. Il collegamento adiabatico tra A e B si dice pertanto irreversibile. Solo in casi particolari, che sarebbe meglio definire ideali, la trasformazione può avvenire in entrambe le direzioni. E solo in questi casi si parla di trasformazione reversibile e vale il segno di uguaglianza: $\delta Q = TdS$.

L'equazione [1] si può allora scrivere nella forma generale

$$dE = TdS - PdV, \quad [2]$$

oppure nella forma

$$dS = \frac{dE + PdV}{T}, \quad [3]$$

dove dS è un differenziale esatto. Ciò assicura il fatto che l'entropia è una grandezza di stato che assume un determinato valore per ogni stato di equilibrio del sistema.

Da quanto detto derivano varie conseguenze particolari.

In un sistema termicamente isolato (per il quale quindi $\delta Q=0$) che compie trasformazioni reversibili, l'entropia è costante: $dS=0$. Se invece le trasformazioni compiute sono irreversibili l'entropia aumenta: $dS>0$. Se sono presenti scambi di calore con l'esterno, l'entropia totale del sistema e dell'ambiente può essere costante (trasformazione reversibile) oppure aumentare (trasformazione irreversibile).

La seconda legge della TC fa dunque affermazioni sulle variazioni di entropia di *tutti* i sistemi coinvolti in un processo, e stabilisce che l'entropia *totale* di tali sistemi non può diminuire, senza escludere però che diminuzioni possano verificarsi in uno o più sistemi. Esse dovranno comunque essere perlomeno compensate da aumenti di entropia negli altri sistemi interagenti. È evidente che basta considerare un singolo sistema (e quindi il caso $\delta Q=0$) per mettere in evidenza la presenza di una asimmetria nel comportamento dell'entropia, in piena coerenza con quanto affermato da Clausius nel brano citato poche pagine addietro.

Subito dopo la formulazione matura della TC, il problema del rapporto esistente tra le leggi della TC e la MC fu affrontato da vari punti di vista¹⁷. Gli indirizzi di ricerca si possono schematicamente suddividere in due gruppi principali: uno che si potrebbe definire *riduzionistico-analogico* e un altro più propriamente *statistico*.

Il primo, che fu avviato da Boltzmann nel 1866, ha visto tra gli altri i contributi di Clausius e di Hemholtz. Ne fanno parte tutti i tentativi di ricavare una traduzione – a volte diretta, altre volte più astratta e metaforica – dei concetti termodinamici (in particolare temperatura ed entropia) in termini meccanici.

Il secondo, a cui si possono ricondurre molti lavori di Maxwell, dello stesso Boltzmann e di Gibbs, ha rappresentato l'evoluzione delle teorie cinetiche che si proponevano di interpretare i fenomeni termici in termini di moti di particelle microscopiche. Sebbene con il tempo tale indirizzo abbia assunto, nonostante le difficoltà incontrate, un peso prevalente, alcuni sviluppi recenti che si possono ricondurre al primo tipo di approccio impongono di riconsiderarli entrambi per chiarire il loro ruolo nella definizione del rapporto tra MC e TC.

Nel seguito di questo capitolo verrà presentato lo sviluppo dell'approccio statistico, mentre la discussione di quello riduzionistico-analogico verrà ripresa nel Capitolo 4.

1.3 – Il teorema H di Boltzmann

In un contesto atomistico e, più in particolare, cinetico,¹⁸ è possibile fornire dell'energia interna di un sistema termodinamico una diretta interpretazione in termini meccanici. L'energia interna di un gas perfetto non sarebbe altro che la somma delle energie cinetiche delle singole molecole e, se si ammette la presenza di forze inter-molecolari, delle energie potenziali delle molecole stesse. La conservazione dell'energia interna espressa dalla prima legge sarebbe dunque la diretta conseguenza, su scala macroscopica, della conservazione dell'energia meccanica su scala microscopica.

¹⁷ Clausius 1865.

¹⁸ La precisazione è necessaria perché si potrebbe tentare di ricondurre il comportamento macroscopico dei corpi alle proprietà di molecole che si suppongono in vibrazione o in rotazione, anziché in movimento. In questo senso si era mosso ad esempio Rankine con la sua teoria degli atomi-vortice.

L'interpretazione dell'entropia su basi statistiche è fondata su un lavoro di Boltzmann del 1872, nel quale egli affrontò il problema dell'approccio all'equilibrio sulla base dei risultati precedentemente ottenuti da Maxwell¹⁹.

Per descrivere lo stato del gas, che si suppone composto di un enorme numero di molecole che si muovono in linea retta eccetto quando subiscono collisioni con le pareti o con altre molecole, Boltzmann introduce una funzione di distribuzione $f(\varepsilon)$ delle energie cinetiche ε per descrivere lo stato generale del sistema. In particolare, la quantità $f(\varepsilon)d\varepsilon$ rappresenta il numero di molecole aventi energia cinetica compresa nell'intervallo tra ε e $\varepsilon+d\varepsilon$. Se le collisioni si suppongono elastiche l'energia totale del gas, che è data in questo caso dalla semplice somma delle energie cinetiche delle sue molecole, rimane costante.

Se non ci fossero collisioni tra le molecole, esse sarebbero soggette solo alle collisioni con le pareti, Pertanto le loro velocità rimarrebbero invariate (in modulo) e tale resterebbe anche la funzione $f(\varepsilon)$. Non si avrebbe quindi alcun tipo di evoluzione irreversibile verso l'equilibrio. Se invece si ammette la possibilità che tra le molecole avvengano collisioni elastiche, con conseguente variazione delle loro velocità, le energie cinetiche delle singole molecole possono essere a loro volta modificate e si apre la possibilità che la $f(\varepsilon)$ subisca un'evoluzione temporale.

Attraverso una valutazione del numero di collisioni che possono avvenire tra le molecole appartenenti ai vari intervalli di energia, Boltzmann riesce a dedurre che la funzione f , qualsiasi sia la distribuzione iniziale delle ε , deve giungere nel tempo ad assumere la forma prevista da Maxwell per lo stato di equilibrio, ovvero

$$f(\varepsilon)d\varepsilon = C\sqrt{\varepsilon} e^{-h\varepsilon}d\varepsilon, \quad [4]$$

dove C e h sono costanti.

Una volta ottenuta questa configurazione, la funzione f rimarrà costante, soddisfacendo la richiesta che la sua variazione nel tempo sia uguale a zero: $\partial f/\partial t=0$.

A questo punto si può anche definire una funzione

$$H(t)=\int_0^{\infty} f(\varepsilon,t)\left\{\log\left(\frac{f(\varepsilon,t)}{\sqrt{\varepsilon}}\right)-1\right\}d\varepsilon \quad [5]$$

che decresce continuamente con il passare del tempo fino a raggiungere il suo valore

¹⁹ Boltzmann 1872.

minimo in corrispondenza dell'equilibrio. In pratica $H(t)$ è tale che $dH/dt \leq 0$ e $H = H_{\text{minimo}}$ quando f corrisponde alla distribuzione di Maxwell²⁰.

Il comportamento unidirezionale della funzione H , che risulta analogo a quello dell'entropia in TC, autorizza così a pensare che il procedimento di Boltzmann abbia effettivamente portato a ricavare l'irreversibilità macroscopica a partire dalla dinamica classica. L'unica differenza rilevante tra le due grandezze risiede in una differenza di segno: il massimo dell'entropia corrisponde al minimo della funzione H , la prima tende ad aumentare, la seconda a diminuire.

Se alcuni passaggi dell'articolo di Boltzmann fanno pensare che egli fosse consapevole del fatto di avere utilizzato strumenti statistici, altri sollevano seri dubbi su quale fosse effettivamente, nel 1872, il suo grado di comprensione di tutte le implicazioni che da questo utilizzo potevano derivare. Boltzmann infatti apre la sua memoria dichiarando la piena legittimità del calcolo delle probabilità per quanto riguarda il rigore delle sue implicazioni:

I problemi dalla teoria meccanica del calore sono problemi del calcolo delle probabilità. Ma sarebbe un errore credere che la teoria del calore sia per questo soggetta all'incertezza, perché in essa vengono utilizzati i teoremi del calcolo delle probabilità. Non si deve confondere una legge dimostrata in modo incompleto, la cui correttezza è perciò problematica, con una legge perfettamente dimostrata del calcolo delle probabilità; quest'ultima, come il risultato di qualsiasi altro calcolo, è una conseguenza necessaria di premesse date e, qualora queste ultime siano corrette, si rivela altrettanto fondata nell'esperienza se solo viene portato all'osservazione un numero sufficientemente grande di casi, cosa che accade

²⁰ Come si è detto in precedenza, Maxwell ottiene la propria legge di distribuzione facendo riferimento alle velocità delle molecole e non alle loro energie cinetiche. La f ottenuta da Maxwell ha quindi una forma diversa da quella di Boltzmann, anche se il significato è analogo: si può passare da una delle due all'altra per mezzo di pochi semplici passaggi. Non a caso in meccanica statistica classica si parla generalmente di distribuzione di Maxwell-Boltzmann. In secondo luogo, nella sua memoria del 1872 Boltzmann indica la funzione H con la lettera E . Tuttavia, negli scritti successivi, E venne sostituita con H e il teorema che ne afferma la continua diminuzione divenne noto come teorema- H .

In questi due casi, come in molti altri che seguiranno, ho preferito modificare la simbologia originariamente utilizzata dai vari autori, al fine di limitare il più possibile le difficoltà nella comprensione del significato fisico. Qualora si riveli opportuno, non mancherò di fare presente quali erano le scelte originarie.

sempre nella teoria del calore, visto l'enorme numero di molecole.²¹

Quando però si tratta di commentare il significato della prova che egli ha ottenuto per quanto riguarda il comportamento della funzione H e lo stabilimento dell'equilibrio, anziché mettere in evidenza che nel sistema, proprio a causa del suo comportamento statistico, possono comunque verificarsi piccole fluttuazioni e scostamenti rispetto al comportamento medio, si esprime in termini categorici che sono più adatti ad una trattazione meccanica non statistica, che esclude qualsiasi tipo di eccezione. Egli afferma quindi che:

la grandezza H non può *mai* aumentare,²²

e inoltre che:

così è rigorosamente dimostrato che, *comunque venga data la distribuzione delle energie cinetiche all'istante iniziale*, necessariamente essa deve sempre approssimarsi a quella di Maxwell dopo il trascorrere di un lungo periodo di tempo.²³

In realtà quella che Boltzmann aveva ottenuto non era una completa deduzione dell'irreversibilità macroscopica dal puro comportamento dinamico delle molecole: la diminuzione di H non ha il carattere di una assoluta necessità e H non è assolutamente costante dopo aver raggiunto l'equilibrio, come sarebbe richiesto da una rigida dinamica deterministica.

Questa incompleta deduzione si deve al fatto che, nelle ipotesi di partenza utilizzate da Boltzmann, ve n'era una sul numero delle collisioni, denominata appunto *Stosszahlansatz*, che non risulta valida per tutte le possibili condizioni iniziali del gas, ma solo per la maggior parte di esse.

Tale ipotesi, che discuterò nei suoi aspetti più tecnici nel paragrafo 5.2, si basa sull'assunzione che, quando due molecole si urtano, esse si possano considerare scelte a

²¹ Boltzmann 1872. Il passo citato è alle pp. 103-104 della traduzione italiana.

²² Boltzmann 1872. Il passo citato è alle pp. 122 della traduzione italiana. Il corsivo è mio.

²³ Boltzmann 1872. Il passo citato è alle pp. 133 della traduzione italiana. Il corsivo è mio.

caso, senza che tra i loro moti prima della collisione possa esistere alcun tipo di correlazione. A differenza di quanto poteva ritenere originariamente Boltzmann, tale condizione non vale necessariamente per qualsiasi tipo di stato dinamico di un gas, perché la storia passata delle molecole può introdurre tali correlazioni.

Da un punto di vista pratico, dato l'enorme numero di molecole in gioco, le suddette eccezioni al comportamento "regolare" della funzione H si possono senz'altro trascurare, ma sul piano concettuale esse sono essenziali a distinguere la situazione appena descritta da quella che si dovrebbe avere in un contesto puramente dinamico. Quando si discute di questioni di principio una probabilità uguale a 0,0000000.....001 è profondamente diversa da una probabilità identicamente nulla.

Vi sono elementi per pensare invece che Boltzmann non fosse pienamente consapevole né di questa contraddizione, né del fatto che il suo teorema avesse un valore statistico. Il problema apparve evidente nel 1876, quando Josef Loschmidt²⁴ mise in luce il contrasto tra l'irreversibilità termodinamica e la reversibilità della meccanica classica. L'argomentazione formulata da Loschmidt, che divenne nota come paradosso della reversibilità (*Umkehrwand*, nella terminologia poi utilizzata da Paul e Tatiana Ehrenfest²⁵), spinse Boltzmann a chiarire il suo pensiero sul carattere statistico della seconda legge della termodinamica.

L'argomento di Loschmidt e la risposta di Boltzmann possono essere compresi citando direttamente il *Sommario* di quest'ultima:

Loschmidt ha messo in evidenza che, in base alle leggi della dinamica, un sistema di particelle interagenti secondo una legge della forza qualsiasi, e che abbia attraversato una successione di stati partendo da una determinata condizione iniziale, deve ripercorrere la stessa sequenza in senso inverso e ritornare allo stato iniziale se si invertono tutte le velocità delle particelle. Ciò sembra sollevare dubbi sulla possibilità di dare una prova puramente meccanica della seconda legge della termodinamica, la quale afferma che per una qualsiasi di tali sequenze di stati l'entropia deve sempre aumentare.

Dato che l'entropia dovrebbe diminuire quando il sistema ripercorre all'inverso questa successione, noi vediamo che il fatto che l'entropia in realtà aumenta in tutti

²⁴ Loschmidt 1876-77.

²⁵ Ehrenfest e Ehrenfest-Afanassieva 1912.

i processi fisici del nostro mondo non può essere dedotto solamente dalla natura delle forze agenti fra le particelle, ma *deve essere una conseguenza delle condizioni iniziali*. Tuttavia, per dare una prova meccanica della seconda legge non siamo tenuti ad assumere un tipo speciale di condizioni iniziali, se siamo disposti ad accettare un punto di vista statistico. Anche se qualsiasi singolo stato non-uniforme (corrispondente a bassa entropia) ha la stessa probabilità di un qualsiasi singolo stato uniforme (corrispondente ad alta entropia), vi sono molti più stati uniformi che non-uniformi. Di conseguenza, se lo stato iniziale è scelto a caso, il sistema è *quasi* certo di evolvere verso uno stato uniforme, e l'entropia è *quasi* certa di aumentare.²⁶

A quanto pare, di fronte alla critica dell'amico e collega, Boltzmann fu costretto a correggere la propria posizione. Non è chiaro se, nella memoria del '72, egli abbia utilizzato semplicemente un linguaggio ambiguo oppure se egli pensasse effettivamente che qualsiasi scelta delle condizioni iniziali avrebbe portato all'evoluzione del sistema verso l'equilibrio; ora ammetteva, correttamente, che ciò sarebbe avvenuto (solo) nella stragrande maggioranza dei casi:

Siccome ci sono infinitamente più distribuzioni di stati uniformi che non-uniformi, quest'ultimo caso [la diminuzione dell'entropia] è estremamente improbabile e può essere considerato impossibile per gli scopi pratici; così come può considerarsi impossibile che, se si mescolano ossigeno e azoto in un contenitore, dopo un mese si trovi l'ossigeno chimicamente puro nella metà inferiore sebbene, dal punto di vista della teoria delle probabilità ciò è soltanto estremamente improbabile, ma non impossibile.

Ciononostante, il teorema di Loschmidt mi sembra essere della massima importanza, in quanto mostra in quale misura la seconda legge e la teoria delle probabilità siano intimamente connesse, mentre la prima legge ne è indipendente.²⁷

²⁶ Boltzmann 1877a. I corsivi sono miei.

²⁷ Boltzmann 1877a.

1.4 – Il demone di Maxwell e il congegno di Loschmidt

A questo punto è necessaria una digressione di alcuni anni. In Gran Bretagna la consapevolezza del carattere statistico della seconda legge si era fatta strada già da tempo. Ciò emerge chiaramente dalla lettura degli scritti e delle corrispondenze di James C. Maxwell, William Thomson (Lord Kelvin), William Strutt (Lord Rayleigh) e Peter G. Tait²⁸.

In questa chiarificazione aveva giocato un ruolo importante quello che Kelvin chiamò il “demone di Maxwell” e che Maxwell stesso, dopo averne tracciato le caratteristiche nelle proprie lettere ai colleghi sin dal 1867, aveva presentato nel suo volume *Theory of heat* del 1872, come

un essere le cui facoltà sono così raffinate che egli può seguire ogni molecola nel corso del proprio moto.²⁹

Nel pensiero di Maxwell tale creatura, operando una selezione delle molecole di un gas in base alle loro velocità, avrebbe potuto separare quelle lente da quelle veloci, confinando le prime in una parte del contenitore e le altre nell'altra, creando così una differenza di temperatura tra i due settori e una diminuzione dell'entropia totale, in contrasto con quanto asserito dalla seconda legge della termodinamica. L'esempio di Maxwell permetteva di illustrare il carattere intrinsecamente statistico della seconda legge, mostrando che essa era suscettibile di deviazioni piccole e trascurabili, ma non nulle. Come scrisse in una lettera a William Strutt (Lord Rayleigh):

Morale: la seconda legge della termodinamica ha lo stesso grado di verità dell'affermazione che, se si versa il contenuto di un bicchiere d'acqua nel mare, non si può ripescare la stessa acqua.³⁰

Sulla relazione che doveva esistere tra la descrizione dinamica e quella statistica secondo Maxwell avrò modo di tornare nel paragrafo seguente.

²⁸ A questo proposito si veda Daub 1970 e Klein 1970.

²⁹ Maxwell 1872, p. 308.

³⁰ Lettera a J. W. Strutt del 6 dic.1870, citata in Strutt 1924, p. 47.

Per delineare meglio il quadro storico, voglio però fare notare che un argomento simile a quello dello scienziato scozzese era stato considerato, del tutto indipendentemente, anche da Loschmidt nel 1869, con un intento ben diverso³¹. Immaginando un meccanismo selettore privo di qualsiasi elemento antropomorfo, Loschmidt aveva sostenuto che era possibile violare la seconda legge producendo una diminuzione di entropia in un sistema.

Dopo aver collocato il congegno in corrispondenza di una parete divisoria tra due contenitori, lo stesso effetto prodotto dal demone di Maxwell si sarebbe potuto ottenere semplicemente a partire da una perfetta conoscenza dello stato dinamico delle molecole, programmando il meccanismo affinché si aprisse e si chiudesse in corrispondenza dell'arrivo sulla sua superficie di molecole lente o veloci.

Tuttavia, agli occhi di Loschmidt, che si muoveva all'interno di una visione strettamente riduzionista della termodinamica alla meccanica, questa possibilità di violare il categorico asserto di Clausius, anziché rivelare la natura statistica della seconda legge, ne indicava chiaramente la fallacia:

Si può allora concludere che la validità assoluta dell'assioma di Clausius deve senz'altro essere abbandonata e che è necessario basare la prova del secondo principio su altri fondamenti.³²

Seguendo questo filone di ricerca Loschmidt sarebbe giunto, nel 1876, a proporre la *Umkehrwand* di cui si è già parlato.

Negli stessi anni anche William Thomson, poi insignito del titolo di Lord Kelvin, si pose il problema del paradosso della reversibilità che fu poi oggetto della polemica Loschmidt-Boltzmann, seguendo tuttavia un percorso che sembra del tutto indipendente dal lavoro di Boltzmann sul teorema H ³³.

In un breve articolo pubblicato nel 1874³⁴ Kelvin partì dalla constatazione che le leggi

³¹ Loschmidt 1869.

³² Loschmidt 1869. Il passo citato è a p. 401.

³³ Nella loro biografia di Kelvin, Smith e Norton-Wise 1989 affermano che Kelvin (Thomson), pur essendo costantemente informato da Tait sugli sviluppi più recenti, occupò sempre una posizione marginale nel dibattito sulla teoria cinetica.

³⁴ Thomson 1874.

della dinamica classica sono reversibili rispetto al tempo e, considerando il problema dell'inversione delle velocità molecolari, giunse alla stessa soluzione statistica che sarà poi chiaramente formulata da Boltzmann nella sua risposta a Loschmidt.

Se nessuna influenza selettiva, come quella dei demoni ideali, guida le molecole, il risultato medio del loro libero moto e delle collisioni deve essere quello di rendere nel complesso uniforme la distribuzione dell'energia tra di esse [...]

Adesso supponiamo che dopo un certo tempo la temperatura sia divenuta approssimativamente uniforme, e che il moto di ogni particella venga istantaneamente rovesciato. Ogni molecola ripercorrerà la propria traiettoria e, alla fine di un secondo intervallo di tempo uguale al primo, ciascuna molecola sarà nella stessa posizione e avrà la stessa velocità che aveva all'inizio; cosicché si avrà di nuovo la distribuzione iniziale e non uniforme della temperatura, con la sola differenza che ciascuna particella è in moto nel verso opposto a quello del suo moto iniziale. *Questa differenza non impedirà l'immediata ripresa della equalizzazione* che, con percorsi totalmente diversi per le molecole individuali, si accorderà in media con la medesima legge che si era manifestata dopo che il sistema era stato lasciato per la prima volta a sé stesso.³⁵

Scostamenti dall'equilibrio e dall'uniformità sono possibili fintantoché si pensa al gas come un insieme di un numero grande, ma finito, di molecole:

Tuttavia, quanto più grande è il numero di molecole, tanto più breve sarà il tempo durante il quale avrà luogo la tendenza alla non uniformità; e solo quando consideriamo il numero di molecole *praticamente infinito* possiamo ritenere che una tendenza spontanea alla non uniformità sia *praticamente impossibile*.³⁶

Per rendere più efficace la sua argomentazione Kelvin calcola anche la probabilità che, nella miscela di due gas, si producano fluttuazioni rilevanti rispetto alla distribuzione uniforme, ricavando ovviamente valori molto piccoli e praticamente trascurabili.

Max Planck, che prima di adottare i metodi statistici di Boltzmann per trattare il

³⁵ Thomson 1874. Il corsivo è mio.

³⁶ Thomson 1874. I corsivi sono miei.

problema del corpo nero e di accettare a sua volta l'ipotesi atomica fu per lungo tempo un convinto assertore del valore assoluto delle leggi della termodinamica, doveva avere in mente proprio questa circostanza quando affermava che

la seconda legge della teoria meccanica del calore è incompatibile con l'assunto degli atomi finiti. [...] la teoria atomica, malgrado il suo grande successo, dovrà alla fine essere abbandonata in favore dell'ipotesi di una materia continua.³⁷

Ai suoi occhi questo doveva apparire l'unico modo per assicurare la validità di entrambe le teorie, la meccanica e la termodinamica. L'eliminazione degli atomi e il riconoscimento della struttura continua della materia avrebbero permesso infatti di eliminare le fluttuazioni, che privano la seconda legge del suo valore assoluto, senza intaccare in alcun modo il dominio di validità della dinamica classica.

1.5 – L'evoluzione in senso statistico del pensiero di Boltzmann

Dopo la prima risposta formulata in termini essenzialmente qualitativi, Boltzmann ritornò sul problema della *Umkehrwand* all'inizio del 1877, in una lunga memoria che contiene una trattazione quantitativamente più esauriente di quanto affermato pochi mesi prima.

L'articolo *Sulla relazione tra il secondo principio della teoria meccanica del calore e il calcolo delle probabilità in relazione alle leggi sull'equilibrio termico*³⁸ presenta infatti la definizione combinatoriale dell'entropia. Boltzmann introduce una fondamentale distinzione tra i microstati (che corrispondono a specifiche distribuzioni delle molecole del gas) e i macrostati (che sono gruppi di microstati fisicamente equivalenti da un punto di vista macroscopico, ottenibili gli uni dagli altri con un semplice scambio delle molecole tra loro) e fa notare che, anche se i microstati possono essere considerati tutti

³⁷ Planck, 1882. Il brano si trova a p. 474 ed è citato in Kuhn 1978, alla p. 58. Un quarto di secolo dopo, nel 1908, Planck scriveva invece: "Gli atomi, anche se noi non sappiamo nulla sulla loro intima natura, sono reali né più né meno che i corpi celesti e gli oggetti terrestri che ci circondano" (in: Planck 1993, p. 62).

³⁸ Boltzmann, 1877b.

equiprobabili, ciò non accade per i macrostati. A causa delle diverse *permutabilità* W che si possono loro attribuire³⁹, i macrostati hanno diverse probabilità di presentarsi, e quelli con la più alta probabilità sono effettivamente i macrostati che corrispondono o sono più vicini all'equilibrio termico, mentre gli stati “non-uniformi”, avendo una minore permutabilità, rappresentano una componente trascurabile del totale.

Nel caso di un gas formato da N molecole aventi un'energia totale E , Boltzmann indica con le quantità N_0, N_1, N_2, \dots i numeri di molecole che hanno le quantità di energia $0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots$ e ottiene quindi che

$$N = N_0 + N_1 + N_2 + \dots \qquad E = \varepsilon N_1 + 2\varepsilon N_2 + \dots$$

Ogni sequenza di numeri N_0, N_1, N_2, \dots definisce un particolare macrostato e può essere ottenuta in W modi diversi permutando le molecole⁴⁰. Il valore di W si può calcolare per mezzo della seguente formula:

$$W = \frac{N!}{N_0!N_1!N_2!\dots\dots\dots} \qquad [6]$$

Ne risulta una diversa attribuzione di probabilità ai vari macrostati, che permette di giustificare il fatto che un sistema lasciato a sé stesso tende a portarsi, attraverso gli scambi di energia che avvengono al suo interno, nel macrostato più probabile. Nel caso di un gas che si diffonde da una parte di un contenitore al contenitore intero è facilmente comprensibile che vi siano molti più “modi” di distribuire le molecole nel volume totale anziché in quello parziale: il primo possiede una maggiore permutabilità, quindi una maggiore probabilità e una maggiore entropia.

L'introduzione della permutabilità W è un importante progresso nella chiarificazione in senso statistico della seconda legge, e sembra indicare una “evoluzione” nel linguaggio usato da Boltzmann eppure, proprio nel momento in cui si tratta di definire il legame tra entropia e probabilità (che poi verrà espresso dalla famosa equazione $S = k \ln W$, dove k

³⁹ La quantità W , che esprime il numero di modi in cui uno stesso stato macroscopico può essere ottenuta permutando tra loro le singole molecole, diventerà poi nota con il nome di *probabilità termodinamica*. Essa non rappresenta una vera e propria probabilità (che dovrebbe essere espressa da un numero compreso tra 0 e 1), ma un numero intero che si può considerare proporzionale alla probabilità del macrostato. Per trasformare W in una probabilità a tutti gli effetti basta dividerla per il numero totale di microstati che il sistema può assumere per valori fissati di E e di N .

⁴⁰ Non intendo qui soffermarmi sul fatto che Boltzmann introduca la quantità W attribuendo alle molecole quantità dapprima discrete e poi continue. Ciò ha dato luogo a un ampio dibattito sul significato di tale duplice approccio, soprattutto in relazione ai successivi sviluppi della teoria quantistica, ma ritengo che in questa sede tale questione non sia rilevante.

è la costante di Boltzmann), egli utilizza un'espressione che, per la sua categoricità, sembra avere un contenuto deterministico e non statistico:

La permutabilità totale è una grandezza che, per lo stato di equilibrio termico, è identica all'entropia a meno di un fattore costante e di addendi, ma che mantiene un significato anche nel caso di un processo non reversibile e in un tale processo aumenta *costantemente*.⁴¹

Volendosi ricollegare ai risultati della memoria del 1872 si potrebbe scrivere che il legame tra l'entropia S definita in modo statistico e la funzione H è dato dall'equazione $S = -kH$, dove k è la costante di Boltzmann.

Diversi autori hanno messo in evidenza come il linguaggio utilizzato da Boltzmann sia rimasto ambiguo ancora per lungo tempo, e che accanto alle chiare enunciazioni sul significato statistico della seconda legge egli continuò a fare affermazioni di segno apparentemente contrario. Personalmente ritengo che ciò sia dovuto alla difficoltà di elaborare una concezione adeguata del rapporto tra descrizione dinamica e descrizione statistica all'interno di una visione del mondo di tipo deterministico-ottocentesco. Mi ripropongo di chiarire il senso di questa considerazione nella Terza Parte della tesi.

In ogni caso, ciò che Boltzmann definisce per mezzo delle permutabilità W è un concetto che si applica a tutti i macrostati, mentre quello di entropia utilizzato nella termodinamica classica è definito solo per gli stati di equilibrio del sistema. Siamo quindi di fronte a una generalizzazione dell'originario significato della grandezza S .

Un'ulteriore fase del dibattito sulla validità del teorema H si aprì con il meeting della *British Association for the Advancement of Knowledge* che si tenne ad Oxford nel 1894. Dopo essere stato personalmente presente alla discussione, nei mesi successivi Boltzmann pubblicò su *Nature* un intervento⁴² per ribadire la sua posizione sul carattere statistico della seconda legge, sottolineando che le ipotesi alla base della deduzione del teorema non potevano valere per tutte le configurazioni microscopiche, ma solo per la maggior parte di esse. Ogni ambiguità espressiva sembra a questo punto essere rimossa.

⁴¹ Boltzmann 1877b. Il passo citato è a p. 256 dell'edizione italiana. Il corsivo è mio.

⁴² Boltzmann 1895.

Non si potrà mai dimostrare, con le sole equazioni del moto, che la funzione H deve sempre decrescere. Si può solo dedurre, dalle leggi della probabilità, che se lo stato iniziale non è preparato in modo particolare, ma che il caso lo governa liberamente, la probabilità di una diminuzione di H è sempre maggiore di quella di un suo aumento.⁴³

Per descrivere qualitativamente il comportamento della funzione H Boltzmann considera un gas che, all'istante t , possiede una funzione H il cui valore H_1 è superiore al minimo. Se analizziamo la storia del gas negli istanti precedenti e successivi a tale situazione, possono verificarsi due casi distinti:

a] sia prima che dopo il valore di H è inferiore ad H_1 (H_1 è quindi un massimo locale della funzione)

b] H_1 è un valore intermedio tra quello precedente e quello successivo (esso è quindi un punto di transito di una fase di decrescita – con avvicinamento all'equilibrio – o di crescita – con allontanamento dall'equilibrio).

Forse perché lo ritiene del tutto trascurabile, Boltzmann esclude in realtà un terzo caso, pur sempre possibile per quanto improbabile: quello in cui H_1 corrisponde a un minimo locale della funzione H , e afferma che il caso a] è di gran lunga più probabile di b] e che esso rappresenta uno stato in cui, anche se invertiamo il senso del tempo scambiando tra loro il prima e il dopo, la funzione H tende comunque a diminuire dopo essersi allontanata temporaneamente dal suo valore minimo.

Per chiarire meglio il proprio pensiero Boltzmann prende poi in esame un esperimento mentale che fa riferimento a una serie infinita di lanci di un dado. All'interno di questa serie propone di isolare una sequenza di $6n$ lanci in modo che, *in media*, ci si può aspettare che le sei facce 1,2,...6 escano n volte ciascuna. Indichiamo con A_1 il numero di uscite dell'1 nei primi $6n$ lanci (quelli che vanno dal 1° al $6n$ ° lancio).

Se poniamo

$$y_1 = \left(\frac{A_1}{n} - 1 \right)^2$$

avremo che y_1 ha in generale un valore positivo molto vicino a 0 (e sarà esattamente

⁴³ Boltzmann 1895, p. 414.

uguale a 0 solo se l'1 è uscito esattamente n volte). Il valore $y_1=0$ corrisponde allo stato più probabile e quindi all'equilibrio statistico del "sistema". Ora prendiamo una sequenza leggermente diversa: quella che va dal 2° al $(6n+1)^\circ$ lancio. Essa si ottiene dalla precedente se scartiamo il risultato del primo lancio e aggiungiamo quello immediatamente successivo al $6n^\circ$. Il numero delle uscite dell'1 potrà quindi essere uguale o leggermente diverso dal precedente: lo indichiamo con A_2 e poniamo

$$y_2 = \left(\frac{A_2}{n} - 1 \right)^2.$$

Per y_2 valgono le stesse considerazioni appena fatte per y_1 .

Ripetendo altre volte la stessa operazione otterremo una sequenza di valori y_1, y_2, y_3, \dots che possiamo rappresentare come ordinate su un grafico cartesiano, mentre le ascisse saranno indicate dai simboli A_1, A_2, A_3, \dots . Collegando tra loro tale sequenza di punti otterremo una linea segmentata che avrà caratteristiche del tutto analoghe a quelle della funzione H che si riferisce allo stato del gas.

Supponiamo ora che si verifichi una situazione decisamente lontana dall'equilibrio: quella per cui, per una data sequenza, si ottiene $A=2n$ (ciò vorrebbe dire che si è ottenuta una sequenza in cui il numero 1 è uscito in un terzo dei casi). Boltzmann sostiene che, se prendiamo la sequenza immediatamente precedente e la sequenza immediatamente successiva a quella appena considerata, osserveremo quasi certamente una diminuzione di y : l'insolito caso verificatosi rappresenterà quindi un massimo locale della sequenza y_1, y_2, y_3, \dots

L'allontanamento dall'equilibrio, per quanto improbabile, non potrà quindi mai essere escluso, per quanto la probabilità che la curva H ritorni al suo valore minimo sarà preponderante, *sia che si faccia scorrere il tempo in una direzione, sia che lo si faccia scorrere nell'altra.*

Anche il ritorno del sistema verso gli stati di non equilibrio non potrà in alcun modo essere escluso, per quanto tali stati si possano ritenere poco probabili:

Quando lo stato di Maxwell [cioè lo stato di equilibrio] è ottenuto a partire da qualche altro stato, l'esatta ricorrenza di tale altro stato avrà luogo dopo un tempo

sufficientemente lungo.⁴⁴

Quest'ultima frase rivela che, arrivato a questo livello di sviluppo delle proprie idee, Boltzmann era già pronto a rispondere a Ernst Zermelo quando questi sollevò nel 1896 il “paradosso della ricorrenza”, secondo cui un sistema dinamico classico deve, nella sua evoluzione, ritornare prima o poi in uno stato arbitrariamente vicino a quello da cui è partito. L'argomento di Zermelo, che poi divenne noto come *Wiederkehrwand*, era una diretta conseguenza di un teorema dimostrato da Henri Poincaré nel 1889⁴⁵.

Poincaré stesso aveva sottolineato le implicazioni del suo teorema per la teoria cinetica in un breve articolo sulla *Revue de Metaphysique et de Morale*⁴⁶, senza tuttavia nominare Boltzmann e il suo teorema *H*, ma limitandosi a citare Maxwell e “le teorie cinetiche inglesi”. Si può supporre che Boltzmann non conoscesse questo scritto, che contiene affermazioni piuttosto scettiche sulla possibilità di conciliare la reversibilità microscopica e la irreversibilità macroscopica all'interno di un programma meccanicista:

Il problema è talmente complicato che è impossibile trattarlo con un completo rigore. Si è dunque costretti a fare delle ipotesi semplificatrici; ma sono esse legittime e conciliabili tra loro? Io non lo credo. Non ne voglio discutere qui, ma non c'è bisogno di un lungo esame per diffidare di un ragionamento in cui le premesse sono in contraddizione almeno apparente con la conclusione, in cui si trova in effetti la reversibilità nelle premesse e l'irreversibilità nella conclusione.⁴⁷

Agli occhi di Zermelo, il teorema di Poincaré dimostrava l'esistenza di una essenziale inconciliabilità tra la termodinamica (che egli, come Planck in quegli anni, interpretava in senso assoluto) e la meccanica che si supponeva dominare il livello microscopico.

È necessario ora formulare il principio di Carnot-Clausius oppure la teoria

⁴⁴ Boltzmann 1896a, p. 22 (trad. ingl. p. 42).

⁴⁵ Poincaré 1890. Si tratta della memoria premiata il 21 gennaio 1889 dal re di Svezia Oscar II.

⁴⁶ Poincaré 1893.

⁴⁷ Poincaré 1893, p. 537. Già in un'altra occasione (Poincaré 1889) lo scienziato francese aveva presentato una dimostrazione dell'impossibilità di definire l'entropia come grandezza puramente meccanica. La sua prova, criticabile per certi aspetti, è stata ripresa e rivista in tempi recenti (Olsen 1993).

meccanica in un modo essenzialmente diverso, o anche decidere di abbandonare quest'ultima.⁴⁸

Boltzmann replicò a Zermelo⁴⁹ ammettendo la validità del teorema di Poincaré, ma negando la sua applicabilità alle situazioni esaminate da Zermelo e criticando una valutazione di quest'ultimo sul numero degli stati uniformi (quelli compatibili con la legge di Maxwell) e quelli non uniformi.

Zermelo pensa di poter concludere dal teorema di Poincaré che solo per certi stati iniziali particolari, il cui numero è infinitesimo rispetto a quelli possibili, verrà ottenuta la distribuzione di Maxwell, e che ciò non accadrà per la maggior parte degli stati iniziali.

Ciò mi sembra scorretto. È proprio in casi particolari che la distribuzione di Maxwell non viene mai raggiunta [...] Se si combinano tra loro tutti gli stati di tutte le molecole si ottiene in quasi tutti i casi la distribuzione di Maxwell, con un alto grado di approssimazione. Solo poche combinazioni danno una distribuzione di stati completamente diversa.⁵⁰

E inoltre:

La teoria delle probabilità porta perciò al risultato (come è ben noto) che una ricorrenza di uno stato iniziale non è matematicamente impossibile, e infatti deve essere attesa se il tempo del moto è sufficientemente lungo.

[Ma] Quando Zermelo deduce, dal fatto teorico che lo stato iniziale di un gas deve ripresentarsi – senza aver calcolato quanto è lungo questo tempo – che le ipotesi della teoria dei gas devono essere rigettate o fondamentalmente modificate, egli è come un giocatore di dadi, che ha calcolato che la probabilità di una successione di mille “1” non è uguale a zero, e deduce che il suo dado è truccato dal fatto che non ha ancora osservato tale sequenza!⁵¹

⁴⁸ Zermelo 1896.

⁴⁹ Boltzmann 1896b.

⁵⁰ Boltzmann 1896b.

⁵¹ Boltzmann 1896b.

1.6 – Il modello delle urne degli Ehrenfest

Tutto quanto si è detto finora può essere riassunto e presentato anche a livello quantitativo attraverso un semplice ed elegante modello statistico che si presta a simulare la diffusione di un gas tra due contenitori comunicanti oppure lo scambio di calore tra due sistemi posti a contatto.

Il modello, introdotto da Paul Ehrenfest e da sua moglie Tatiana Afanassieva nel 1907⁵², ha le seguenti caratteristiche. Vi sono due urne, che chiameremo A e B , la prima delle quali contiene inizialmente N palline numerate da 1 a N mentre l'altra è vuota. In una scatola abbiamo inoltre N biglietti numerati come le palline. Facciamo ripetute estrazioni di biglietti, rimettendo sempre nella scatola quello appena estratto e, ad ogni estrazione, trasferiamo la pallina avente lo stesso numero del biglietto dall'urna in cui si trova all'altra.

Lo stato macroscopico del sistema sarà quindi individuato da una coppia di numeri che corrispondono al contenuto delle due urne. Tale stato avrà in generale la forma (N_A, N_B) e lo stato iniziale sarà indicato da $(N, 0)$. Facendo un elevato numero di estrazioni si osserva che le palline tendono a distribuirsi equamente tra le urne avvicinandosi allo stato “di equilibrio” $(N/2, N/2)$. Di tanto in tanto si possono osservare deviazioni da questo stato, ma esse sono tanto più improbabili quanto più esse portano lontano dall'equilibrio. Se N è piccolo le deviazioni sono piuttosto evidenti, ma il loro peso diminuisce sempre più con l'aumentare di N .

La tendenza verso l'equilibrio si spiega molto semplicemente per mezzo della permutabilità di Boltzmann. Applicando l'eq. [6], ogni stato macroscopico può essere ottenuto, scambiando tra loro le particelle nelle due urne senza alterare le quantità N_A e N_B , in un numero di modi che è dato da

$$W_{(N_A, N_B)} = \frac{N!}{N_A! N_B!}$$

Come si può facilmente verificare, lo stato di massima permutabilità è quello in cui le particelle sono equamente distribuite tra le urne: $(N/2, N/2)$.

Per fissare le idee possiamo considerare il caso $N=20$ (che per la piccolezza di N può

⁵² Ehrenfest e Ehrenfest-Afanassieva 1907. In letteratura viene a volte indicato come il “dog-flea model”, ipotizzando che descriva due cani e un insieme di N pulci che saltano da uno all'altro.

apparire statisticamente poco significativo, ma permette di apprezzare le proporzioni tra le quantità in gioco): abbiamo un solo modo di distribuire le palline nello stato (20,0), abbiamo 20 modi di distribuirle nello stato (19,1) mentre abbiamo oltre 185.000 modi diversi di distribuirle equamente nello stato (10,10).

Quando il sistema si trova in un dato stato, poniamo (15,5), è più probabile che esso passi in uno stato con maggiore permutabilità (14,6) piuttosto che in uno con minore permutabilità (16,4). Infatti, se effettuiamo un'estrazione avremo una probabilità del 75% ($=15/20$) di sorteggiare una pallina che si trova in A e una probabilità del 25% ($=5/20$) di sorteggiare una pallina che si trova in B.

Se, seguendo Boltzmann, consideriamo l'entropia proporzionale al logaritmo naturale della permutabilità, allora la tendenza del sistema a evolvere dallo stato (20,0) allo stato (10,10) è in accordo con la seconda legge della termodinamica. Tuttavia non si può escludere che l'entropia saltuariamente diminuisca e, addirittura, che il sistema ritorni nello stato iniziale da cui era partito (come previsto dalla *Wiederkehrwand* di Zermelo). Anzi, possiamo essere praticamente certi che prima o poi lo farà, ma il tempo *medio* con cui ciò avverrà sarà tanto più lungo quanto minore è la permutabilità dello stato che si vuole riottenere. Esso è infatti inversamente proporzionale alla sua permutabilità.

Se uno stato è vicino all'equilibrio il suo tempo di ricorrenza può essere abbastanza piccolo, se è lontano dall'equilibrio può diventare molto lungo anche nel caso di poche palline: effettuando un'estrazione al secondo il tempo *medio* che il sistema può impiegare, partendo dall'equilibrio, a tornare nello stato (20,0) è di oltre 12 giorni! Per un gas ordinario, che contiene circa 10^{23} molecole, il tempo di ricorrenza è enormemente più lungo dell'età dell'universo.⁵³

Non solo: ogni volta che una determinata pallina viene estratta, esiste la possibilità che essa venga estratta di nuovo, con la stessa probabilità, nell'estrazione successiva, ritornando nella cella di partenza e ripristinando così lo stato iniziale. Ogni evento microscopico ha dunque la stessa probabilità di avvenire in un senso o nel senso opposto: il sistema è reversibile per quanto riguarda la sua evoluzione a livello

⁵³ Il modello a urne è stato oggetto di innumerevoli e notevoli analisi. Per esempio: Kohlrausch e Schrödinger 1926, Kac 1947, Klein 1956.

microscopico (in accordo con la *Umkehrwand* di Loschmidt), ma il suo comportamento a livello macroscopico è regolato da leggi statistiche.

Entrando più in dettaglio, possiamo determinare la probabilità complessiva di una transizione e della sua inversa moltiplicando tra loro la probabilità termodinamica W che il sistema si trovi nello stato iniziale e la probabilità P che passi in quello finale. Prendiamo ad esempio le transizioni $(16,4) \rightarrow (15,5)$ e $(15,5) \rightarrow (16,4)$.

Nei due casi avremo:

$$W_{(16,4)}P_{(16,4) \rightarrow (15,5)} = \frac{20!}{16!4!} \frac{16}{20} = 3876 \quad W_{(15,5)}P_{(15,5) \rightarrow (16,4)} = \frac{20!}{15!5!} \frac{5}{20} = 3876$$

Su questa base possiamo ora riprendere in considerazione quanto affermato da Boltzmann nel 1895 a proposito del comportamento della curva H . Il nostro modello può transitare in uno stato di non equilibrio, per esempio $(15,5)$, compiendo quattro diverse transizioni:

$\alpha]$ $(16,4) \rightarrow (15,5) \rightarrow (16,4)$: H ha un minimo locale in $(15,5)$

$\beta]$ $(16,4) \rightarrow (15,5) \rightarrow (14,6)$: H decresce continuamente (avvicinamento all'equilibrio)

$\gamma]$ $(14,6) \rightarrow (15,5) \rightarrow (16,4)$: H aumenta continuamente (allontanamento dall'equilibrio)

$\delta]$ $(14,6) \rightarrow (15,5) \rightarrow (14,6)$: H ha un massimo locale in $(15,5)$.

Il caso $\delta]$ qui considerato corrisponde al caso $a]$ di Boltzmann 1895, i casi $\beta]$ e $\gamma]$ al caso $b]$, mentre il caso $\alpha]$ è quello ignorato da Boltzmann in quanto meno probabile, soprattutto per grandi valori di N e della differenza dei numeri di palline contenute nelle due urne..

Le probabilità di queste doppie transizioni risultano proporzionali alle seguenti quantità:

$$\alpha] \quad W_{(16,4)}P_{(16,4) \rightarrow (15,5)} P_{(15,5) \rightarrow (16,4)} = \frac{20!}{16!4!} \frac{16}{20} \frac{5}{20} = 969 \text{ (1/16 del totale)}$$

$$\beta] \quad W_{(16,4)}P_{(16,4) \rightarrow (15,5)} P_{(15,5) \rightarrow (14,6)} = \frac{20!}{14!6!} \frac{16}{20} \frac{15}{20} = 2907 \text{ (3/16 del totale)}$$

$$\gamma] \quad W_{(14,6)}P_{(14,6) \rightarrow (15,5)} P_{(15,5) \rightarrow (16,4)} = \frac{20!}{14!6!} \frac{6}{20} \frac{5}{20} = 2907 \text{ (3/16 del totale)}$$

$$\delta] \quad W_{(14,6)}P_{(14,6) \rightarrow (15,5)} P_{(15,5) \rightarrow (14,6)} = \frac{20!}{14!6!} \frac{16}{20} \frac{15}{20} = 8721 \text{ (9/16 del totale)}$$

Tali quantità si ottengono moltiplicando la permutabilità dello stato iniziale assegnato

per la probabilità della prima transizione per la probabilità della seconda transizione.

In generale, se indichiamo con Δ la differenza tra i due numeri di palline contenute in A e B, avremo quindi, oltre alla condizione fondamentale $N_A+N_B=N$, anche la condizione $N_A-N_B= \Delta$, e tra le probabilità P_α , P_β , P_γ e P_δ sussisteranno le seguenti proporzioni:

$$P_\alpha : P_\beta : P_\gamma : P_\delta = \frac{N-\Delta}{N+\Delta} : 1 : 1 : \frac{N+\Delta}{N-\Delta} \quad [7]$$

I risultati ottenuti rappresentano una conferma quantitativa del fatto che, quando si allontana dall'equilibrio, il sistema tende a ritornarvi. Il quarto caso, per il quale H risulta essere un massimo locale (e corrisponde a un minimo locale dell'entropia), è infatti il più probabile, come asserito da Boltzmann nel 1895.⁵⁴

Dalla [7] risulta chiaramente che, quanto più si considerano stati per cui Δ è prossimo a N , tanto più la probabilità P_δ risulta essere dominante sulle altre. Tali casi sono i più lontani dall'equilibrio e indicano la tendenza del sistema a evolvere verso di esso con quasi assoluta certezza.

Ma la vera importanza delle transizioni del tipo δ sta in questo: che per esse l'entropia tende ad aumentare sia prima, sia dopo l'arrivo del sistema nello stato di non equilibrio. Ciò significa che, anche se si inverte il senso del tempo (e quindi si sfrutta la reversibilità delle leggi meccaniche), l'irreversibilità della seconda legge è sempre rispettata.

Il modello degli Ehrenfest è un esempio di processo markoviano, che si ha quando l'evoluzione temporale di un sistema avviene attraverso una successione discreta di istanti $0, \tau, 2\tau, 3\tau, 4\tau, \dots$, in modo tale che lo stato del sistema al tempo $n\tau$ è determinato unicamente dallo stato del sistema al tempo $(n-1)\tau$. Si potrebbe quindi pensare che le conseguenze che se ne traggono possano dipendere da tale peculiare caratteristica e non abbiano validità generale. Tuttavia, in due lavori pubblicati nel 1980 James Hurley⁵⁵ ha provato che le transizioni che costituiscono massimi locali della funzione H per un gas in non equilibrio tendono a diventare la totalità, nel limite per $N \rightarrow \infty$, anche per un sistema che soddisfa le leggi della dinamica classica.

⁵⁴ Sulla chiarificazione di questo punto si veda anche: Ehrenfest-Afanassieva 1925.

⁵⁵ Hurley 1980a e 1980b.

Il motivo della evidente asimmetria temporale dei sistemi macroscopici è che *quasi* tutti i microstati per un dato macrostato hanno la proprietà di evolvere verso il macrostato più probabile, sia che si muovano avanti, sia che si muovano indietro nel tempo.⁵⁶

Nella figura 1 sono riportati i grafici che rappresentano l'entropia del modello a urne in simulazioni al computer effettuate con 1000 estrazioni di $N=20, 40, 80$ e 160 palline.

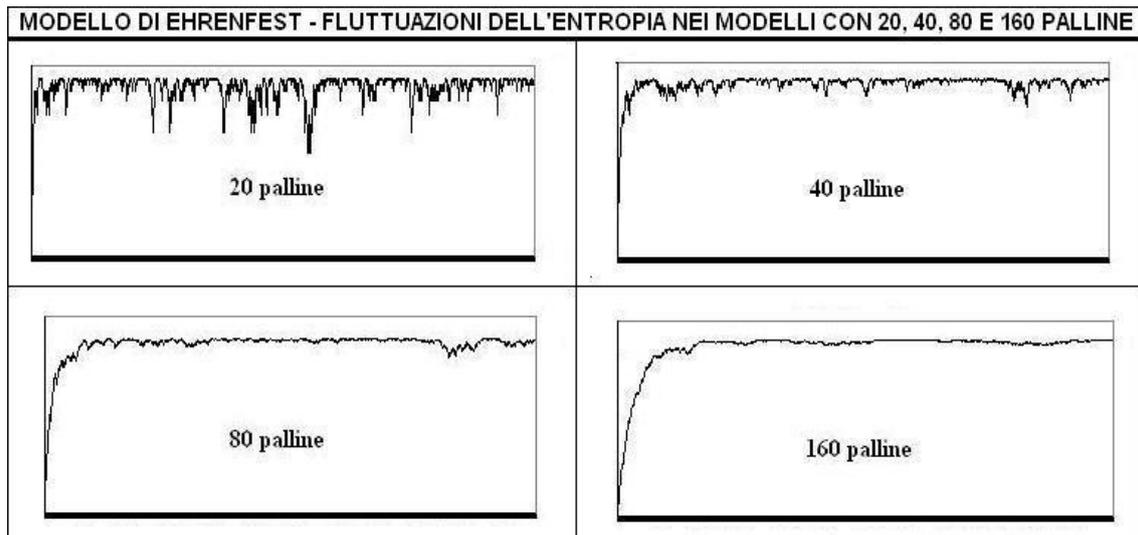


Figura 1

Dal confronto emerge chiaramente che l'entropia S tende ad aumentare nel tempo (nonostante le fluttuazioni che ne provocano saltuariamente la diminuzione), ma anche che all'aumentare di N tali fluttuazioni diventano sempre più trascurabili e la curva S assume una forma sempre più regolare. Le vistose diminuzioni di S che si osservano soprattutto con $N=20$ corrispondono al verificarsi di distribuzioni in cui le palline si concentrano in modo significativo in una delle due urne.⁵⁷

1.7 – Gli insiemi statistici

Quello che è stato presentato finora è l'approccio più tradizionale alla interpretazione

⁵⁶ Hurley 1980a, p. 1208-9.

⁵⁷ Le figure, con alcune modifiche stilistiche, sono tratte da Neri e Innocenti Sedili 2006.

statistica della TC.

Tale approccio, che viene generalmente riferito a Boltzmann, considera un singolo macrosistema formato da un grande numero di costituenti elementari tra i quali l'interazione può essere trattata solo in alcuni casi. Di fatto, esso risulta applicabile solo a particolari sistemi macroscopici, come i gas rarefatti, e ci si riferisce ad esso indicandolo con il nome di teoria cinetica.

Vi è un altro metodo, tradizionalmente attribuito a Josiah Willard Gibbs, che considera invece le proprietà di un *insieme statistico* formato da infinite copie di uno stesso sistema macroscopico⁵⁸. Tutti gli elementi dell'insieme possiedono quindi gli stessi valori delle grandezze termodinamiche, ma differiscono l'uno dall'altro per il diverso stato microscopico in cui si trovano. Come sappiamo, ciò può accadere in quanto uno stesso macrostato corrisponde ad un grande numero di microstati. Tale metodo, spesso indicato con il nome di meccanica statistica, ha il vantaggio di essere applicabile a qualsiasi tipo di sistema macroscopico, ma le proprietà che esso permette di determinare devono essere riferite all'insieme e, solo con una certa cautela, ai singoli macrosistemi che lo compongono. Sebbene, come si è detto, la paternità di questo secondo approccio sia usualmente attribuita a Gibbs⁵⁹, in realtà anch'esso trova la sua origine in alcuni lavori di Maxwell e Boltzmann⁶⁰. Il fatto di essere stato largamente utilizzato, nel corso del '900, nella descrizione di molte situazioni fisiche, con particolare riguardo alla trattazione degli stati di equilibrio, ha portato molti a confonderlo con la versione moderna e definitiva della interpretazione statistica della TC. In realtà, esso rappresenta una parte considerevole di questo settore di indagine, ma non è esente da limiti sia nella sua applicabilità, sia nella sua coerenza sul piano concettuale. È necessario quindi darne una breve descrizione per inquadrare meglio alcuni problemi legati alla interpretazione della irreversibilità termodinamica.

Quando si considera una singola molecola, il suo stato dinamico può essere descritto completamente determinando i valori di sei quantità: le tre componenti della posizione

⁵⁸ Nella terminologia utilizzata da Gibbs, ed entrata a far parte dell'uso comune, gli insiemi statistici sono chiamati *ensembles* e non *sets*, i quali vengono invece utilizzati in matematica per indicare le collezioni di oggetti.

⁵⁹ Gibbs 1902.

⁶⁰ Maxwell 1879, Boltzmann 1885.

q_x, q_y, q_z e le tre componenti della quantità di moto p_x, p_y, p_z . Ad esse si può associare un punto in uno spazio a 6 dimensioni, denominato spazio delle fasi μ della singola molecola.

Se in questo spazio μ si vuole rappresentare lo stato di N molecole, a ciascuna delle quali sarà associato un dato punto, sarà opportuno introdurre una funzione f che descrive la distribuzione in μ di tali punti.

L'approccio di Gibbs ha invece come oggetti elementari della sua descrizione i macrosistemi e non più le singole molecole. Lo stato di un singolo macrosistema è allora descritto opportunamente da un punto in uno spazio Γ a $6N$ dimensioni, una per ogni coordinata e per ogni componente della quantità di moto delle N molecole che ne fanno parte. All'insieme statistico sarà allora associato un insieme di punti in Γ e il suo comportamento sarà descritto da una nuova funzione di distribuzione ρ essenzialmente diversa da f , soggetta alla condizione $\int \rho d\Gamma = 1$. L'insieme statistico sarà quindi rappresentato da (infiniti) punti nello spazio Γ .

Tra f e ρ , oltre al fatto di essere definite in spazi diversi e riferite a oggetti diversi, sussiste una fondamentale differenza. Mentre le molecole di un singolo macrosistema possono interagire tra loro modificando il proprio stato, i macrosistemi dell'insieme statistico evolvono indipendentemente l'uno dagli altri, perché non si ammette alcun tipo di interazione tra di essi. Ne risulta che, a causa delle interazioni tra le molecole, la funzione f può evolvere nel tempo, come mostrato nella deduzione del teorema H , mentre la funzione ρ , data l'assenza di interazione tra i macrosistemi dell'insieme, non varia nel tempo: $d\rho/dt=0$.

Questa semplice considerazione deve suggerire che l'approccio di Gibbs, senza ipotesi aggiuntive, si presta ad analizzare situazioni in cui ρ deve essere stazionaria – e rappresentare quindi gli stati di equilibrio – ma non l'evoluzione verso l'equilibrio.

Gibbs riuscì ad ottenere le equazioni che permettono di descrivere su basi statistiche vari tipi di sistemi macroscopici *in equilibrio*, associandoli a insiemi statistici dotati di ben precise proprietà. Per brevità mi limiterò a considerarne due: quello *microcanonico*

e quello *canonico*.⁶¹ Lo schema seguente può aiutare a descrivere la situazione:

| Insieme di Gibbs | Sistemi termodinamici corrispondenti | Forma della funzione di distribuzione |
|------------------|---|---|
| Microcanonico | Sistemi chiusi e isolati, che non scambiano né materia né energia con l'ambiente esterno | $\rho = \text{costante}$ se l'energia è compresa tra E_0 e $E_0 + \Delta E_0$, con $\Delta E_0 \ll E_0$; $\rho = 0$ altrimenti |
| Canonico | Sistemi chiusi ma non isolati, che non scambiano materia con l'ambiente, ma scambiano calore con un termostato con capacità termica infinita e T costante | $\rho = e^{-\frac{F-E}{kT}}$, dove F è l'energia libera di Helmholtz ⁶² , E l'energia del sistema, k la costante di Boltzmann e T la temperatura. |

Tabella 1

A partire da queste funzioni di distribuzione si possono determinare quantità analoghe alle grandezze che rappresentano l'equilibrio termodinamico in TC, e tra queste l'entropia. La definizione non è tuttavia univoca. La teoria permette di definire diverse entropie, e diventa perciò essenziale per la credibilità dell'intera costruzione di Gibbs assicurarsi che esse vengano a coincidere nel limite per $N \rightarrow \infty$.

Gibbs definisce l'entropia di un insieme statistico caratterizzato da una funzione di distribuzione ρ in modo analogo a come essa è definita da Boltzmann a partire dalla funzione di distribuzione f :

$$S_{fg} = - \int \rho \ln \rho \, d\Gamma, \quad [8]$$

dove l'indice fg sta ad indicare "fine-grained" e si riferisce al fatto che tale entropia è riferita alla funzione ρ , definita punto per punto in tutto lo spazio Γ . Tale definizione si riferisce a una funzione ρ qualsiasi, sia essa stazionaria o no.

In vista del discorso che verrà sviluppato nei seguenti capitoli, a proposito di questa definizione vi sono due aspetti da chiarire: innanzitutto stabilire quale forma assume la [8] nei casi in cui ρ è stazionaria, e in particolare nel caso microcanonico; in secondo luogo, chiarire in quale relazione si trova con la definizione dell'entropia S_B di Boltzmann.

Per quanto riguarda il primo punto, nel caso dell'insieme microcanonico la [8] può

⁶¹ In Boltzmann 1885 si trovano tutti gli elementi fondamentali della teoria degli insiemi statistici esposta in Gibbs 1902, sia pure con riferimento a una diversa terminologia. Un generico insieme statistico è chiamato *monode*, un insieme di equilibrio *ortode*, mentre gli insiemi microcanonico e canonico vengono denominati *ergode* e *holode*.

⁶² L'energia libera di Helmholtz è una grandezza termodinamica definita dall'equazione $F = E - TS$.

essere espressa in due forme alternative, che prendono il nome di entropia di superficie (*surface entropy*) e di entropia di volume (*volume entropy*) sulla base delle seguenti considerazioni: la funzione ρ permette di individuare nello spazio Γ un sottile strato formato dagli stati che corrispondono all'intervallo di energia $(E_0, E_0+\Delta E_0)$. Si tratta degli stati che possono essere effettivamente occupati dai membri dell'insieme statistico. Data la piccolezza di ΔE_0 rispetto a E_0 tale strato si può assimilare ad una superficie (in realtà si tratta del volume di un sottile guscio sferico che indichiamo con Ω), che a sua volta racchiude un volume (indicato con Φ) comprendente tutti gli stati aventi energia minore di E_0 .

Dalla definizione di insieme microcanonico si può dedurre che $\rho=\text{costante}=1/\Omega$ e da quest'ultima ricavare che S_{fg} è uguale a

$$S_{\Omega} = k \ln \Omega \quad (\text{surface entropy}) \quad [9]$$

Sulla base di semplici considerazioni geometriche si ricava però anche che, quando N è molto grande, S_{Ω} si approssima sempre più a

$$S_{\Phi} = k \ln \Phi \quad (\text{volume entropy}) \quad [10]$$

Nel limite $N \rightarrow \infty$ le due entropie diventano equivalenti⁶³ e vengono a corrispondere, almeno per i gas ideali, alla formula di Boltzmann $S = k \ln W$. Tuttavia, per N finito, S_{Ω} e S_{Φ} differiscono tra loro e hanno proprietà diverse. In particolare, come verrà chiarito in seguito, l'entropia di volume è un invariante adiabatico, e si mantiene quindi costante durante le trasformazioni adiabatiche per le quali $\delta Q=0$, mentre l'entropia di superficie non lo è.

Se ora si tenta di analizzare il rapporto tra l'entropia fine-grained di Gibbs e l'entropia di Boltzmann emergono analogie e differenze molto interessanti, che possono essere messe in evidenza facendo riferimento al modello delle urne degli Ehrenfest.⁶⁴

L'analogia risulta evidente se si esprime l'entropia di Boltzmann, a partire dalla funzione H , in termini di integrale sullo spazio delle fasi μ e non sui valori dell'energia (come è stato invece fatto nel paragrafo 1.2). Essa allora diventa:

$$S_B = - \int f \ln f \, d\mu . \quad [11]$$

⁶³ Huang 1963.

⁶⁴ Una trattazione molto ampia e tecnicamente approfondita del rapporto tra l'entropia di Boltzmann e quella di Gibbs si trova in: Castiglione, Falcioni, Lesne e Vulpiani 2008, capitolo 6.

Tale entropia è in realtà una traduzione della formula $S=k \ln W$ riferita al caso di un gas rarefatto composto da un numero $N \gg 1$ di molecole.

L'analogia formale è tuttavia parziale perché, come si è detto, i sistemi dell'insieme di Gibbs non interagiscono tra loro, a differenza di quanto fanno le molecole di un gas per effetto degli urti. Ne consegue che la funzione ρ non si modifica nel tempo, a differenza di quanto accade alla funzione f di Boltzmann, e tale diversità di comportamento si ripercuote sulle proprietà delle entropie [4] e [5]. Ne risulta che anche la quantità S_{fg} è sempre costante, qualsiasi essa sia, indipendentemente dal fatto che corrisponda a una distribuzione ρ di equilibrio oppure no, mentre l'entropia di Boltzmann evolve verso l'equilibrio, corrispondente al valore massimo di S_B .

Per ottenere, nel quadro della teoria degli insiemi statistici, un'entropia che si presti a descrivere l'evoluzione dei macrosistemi verso l'equilibrio, è necessario introdurre una seconda quantità, procedendo nel modo seguente: si ripartisce lo spazio Γ in celle Z di volume finito: $Z_1, Z_2, \dots, Z_i, \dots$, e si considera per ciascuna di esse il valore medio della funzione ρ . L'insieme dei valori di ρ così calcolati darà origine a una nuova funzione di distribuzione discreta P_i , dove $\sum_i P_i = 1$, così come prima si aveva $\int \rho d\Gamma = 1$. A partire dalla funzione P_i si definisce una nuova entropia "coarse-grained" S_{cg} per mezzo dell'equazione:

$$S_{cg} = -\sum_i P_i \ln P_i. \quad [12]$$

Essa evolve nel tempo verso lo stato di equilibrio caratterizzato dal massimo di entropia. La procedura *ad hoc* con cui si passa dalla distribuzione "continua" ρ alla distribuzione "discreta" P_i , viene solitamente giustificata come la conseguenza della nostra incompleta conoscenza dello stato dinamico dei sistemi macroscopici, alimentando così l'idea, largamente diffusa, che l'interpretazione statistica della termodinamica (e quindi la termodinamica stessa) sia fondata sulla nostra ignoranza dello stato dinamico microscopico, l'unico a cui si attribuisce un carattere di oggettiva realtà fisica.

Tra l'entropia di Boltzmann e l'entropia coarse-grained continuano tuttavia a sussistere importanti differenze: mentre S_B è soggetta a fluttuazioni sia durante l'evoluzione, sia in prossimità dell'equilibrio, una volta che esso viene raggiunto, l'entropia di Gibbs non

ammette questo comportamento. Essa rappresenta una proprietà “media” dell’insieme e non si riferisce ai singoli sistemi che lo compongono. Accade così che, se si calcolano i suoi valori per i vari stati possibili dell’insieme, risulta che essi sono tanto maggiori quanto più ci si avvicina allo stato di equilibrio.⁶⁵

Per mettere in evidenza le differenze tra l’entropia di Boltzmann per un singolo macrosistema e l’entropia di Gibbs riferita al comportamento medio di un insieme statistico può essere utile fare riferimento al modello delle urne degli Ehrenfest. Abbiamo già visto che l’entropia di un singolo sistema, calcolata con la relazione di Boltzmann $S=k \ln W$, ha un andamento fluttuante, come quello mostrato nella figura 2 (lato sinistro).⁶⁶

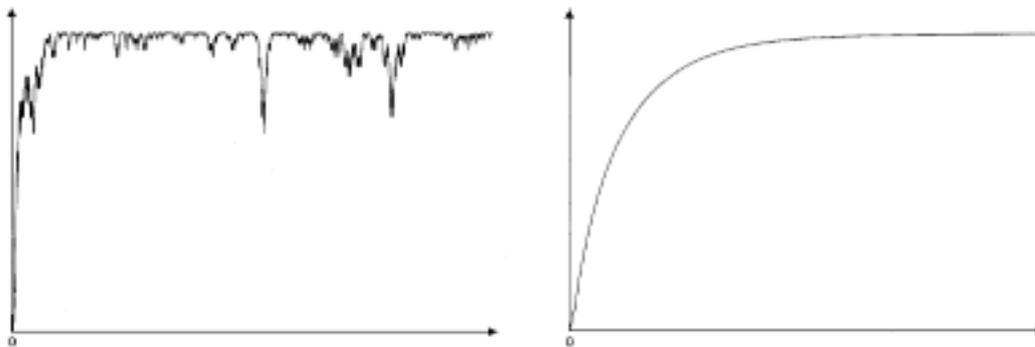


Figura 2

Se si ripete più volte la serie di estrazioni con lo stesso modello, la forma irregolare della curva cambia di volta in volta, ma conserva le sue caratteristiche essenziali: la tendenza generalmente non monotona verso il valore massimo dell’entropia e il suo comportamento fluttuante anche dopo il raggiungimento dell’equilibrio.

Per definire in questo caso l’entropia di Gibbs occorre invece considerare un insieme di infinite repliche del modello e determinare il loro comportamento medio. Si ottiene così una curva che sale in modo monotono verso l’equilibrio e una volta che lo ha raggiunto non se ne discosta più, come mostrato dalla figura 2 (lato destro).⁶⁷

⁶⁵ La procedura con cui si dimostra il carattere monotono dell’entropia viene denominata *Teorema H generalizzato* (v. Tolman 1938).

⁶⁶ La figura è tratta, con alcune modifiche, da: Ambegaokar e Clerk 1999.

⁶⁷ Ibidem, con modifiche. Una trattazione approfondita delle proprietà delle entropie di Boltzmann e Gibbs con riferimento al modello delle urne si trova in Klein 1956.

Di primo acchito si potrebbe pensare che questa seconda entropia, a causa della sua monotonia, riproduca più fedelmente il comportamento dell'entropia termodinamica vera e propria. In realtà ci si dimentica del fatto che essa, a differenza di S_B , non si riferisce a un singolo sistema macroscopico, ma a un insieme infinito di essi (insieme che non osserviamo mai). La sua crescita continua e regolare è quindi totalmente fittizia e l'analisi di questo comportamento può essere fuorviante, se non viene opportunamente contestualizzato. I percorsi effettivamente tracciati dalle entropie dei singoli sistemi sono del tipo descritto dalla figura 2 (sinistra), e solo la loro media ha l'andamento mostrato dalla figura 2 (destra).

Inoltre, essendo definita per un insieme statistico, essa potrebbe anche essere riferita a sistemi con poche particelle, risultando inadatta a descrivere sistemi termodinamici, mentre quella di Boltzmann trova proprio nella condizione $N \gg 1$ la sua contestualizzazione più idonea. L'entropia di Boltzmann sembra quindi la più idonea a costituire il corrispondente statistico dell'entropia termodinamica, ed è a lei che dobbiamo fare riferimento nel momento in cui vogliamo chiarire la relazione tra TC e TS.

Il metodo degli insiemi statistici ha ottenuto nel '900 un grande successo, al punto da essere confuso, talvolta, con la TS in quanto tale, andando al di là delle stesse intenzioni del suo autore, che si proponeva di ottenere dalla sua analisi statistica una serie di relazioni che costituissero un insieme di utili analogie termodinamiche. Ci si è dimenticati, tuttavia, che esso non esaurisce – e tanto meno risolve – le principali questioni fondamentali relative alla interpretazione statistica della TC. Dato che su tali questioni, e sul modo in cui esse sono trattate nella teoria degli insiemi, dovrò tornare più volte, voglio subito mettere in evidenza alcuni punti fondamentali.

- Gli insiemi di Gibbs sono *oggetti fittizi*, che in realtà non vengono mai osservati. Ciò che effettivamente osserviamo sono i singoli sistemi macroscopici. Questo significa che, pur essendo alla base di un approccio che permette di trattare in modo efficace numerosi problemi relativi all'equilibrio, tali insiemi non devono essere presi per ciò che non sono.

- Gli insiemi di Gibbs sono *tipi ideali*, definiti trascurando aspetti essenziali della descrizione fisica: il perfetto isolamento richiesto per la definizione dell'insieme

microcanonico e l'infinita capacità termica che si deve attribuire al termostato per introdurre la temperatura nell'insieme canonico sono esempi di idealizzazione che travisano, in parte, il significato operativo dei concetti utilizzati per descrivere i macrosistemi. Ciò ha rilevanti implicazioni soprattutto in relazione alla trattazione delle fluttuazioni delle grandezze macroscopiche, che saranno discusse nella Seconda Parte.

- L'equivalente statistico dell'entropia termodinamica che si può definire a partire dagli insiemi di Gibbs pone diversi problemi quando viene applicato ai processi di non equilibrio. Nella sua forma "fine-grained" essa non mostra (a differenza di quella di Boltzmann) alcuna tendenza verso l'equilibrio; nella versione "coarse-grained" essa mostra la richiesta irreversibilità solo a patto di introdurre nella descrizione un'ipotesi aggiuntiva che appare difficilmente giustificabile a livello ontologico e alimenta l'idea che la descrizione statistica dei macrosistemi sia essenzialmente fondata sulla nostra ignoranza dello stato dinamico. Si tratta di una conseguenza molto criticabile, su cui mi soffermerò a lungo in seguito.

Questa critica degli insiemi statistici si può trasferire anche all'approccio elaborato da Prigogine e collaboratori per giustificare l'irreversibilità macroscopica senza il ricorso ad interpretazioni soggettivistiche. La loro idea è essenzialmente quella di descrivere lo stato dinamico dei microsistemi non più per mezzo di punti nello spazio delle fasi, ritenuti un'idealizzazione, ma attraverso il ricorso a funzioni di distribuzione che descrivono insiemi di microsistemi anziché microsistemi individuali. Tali funzioni di distribuzione sarebbero soggette ad una evoluzione temporale non reversibile, che sarebbe alla base dell'irreversibilità macroscopica.

Mentre l'intento di eliminare ogni tipo di interpretazione soggettivistica delle probabilità termodinamiche è sicuramente condivisibile, non si può fare a meno di notare che il ricorso agli insiemi statistici nella descrizione degli stati dinamici non ha un contenuto di idealizzazione minore di quello insito nella descrizione dei punti nello spazio delle fasi che vorrebbe sostituire. Un'analisi più dettagliata di questo punto verrà svolta nella Terza Parte.

2 – Probabilità e determinismo

2.1 – Probabilità e determinismo nell'opera di Laplace

L'utilizzo del calcolo delle probabilità nella fisica dell'800 non poteva prescindere dal contesto filosofico all'interno del quale erano inserite sia la visione della natura, sia quella della probabilità come strumento di indagine.

Il punto da cui è necessario partire per descrivere tale contesto è la concezione del mondo e della probabilità enunciata da Pierre Simon de Laplace tra gli ultimi decenni del '700 e i primi anni dell'800. Ben lungi dall'essere il prodotto di un pensatore isolato essa è piuttosto, per molti aspetti, la sintesi dell'ampia serie di studi e di riflessioni che caratterizzano lo spirito dell'*Encyclopédie* e gli ambienti che fanno riferimento all'*École Polytechnique* da poco istituita. Tuttavia il problema di specificare in modo univoco la posizione di Laplace è meno semplice di quanto sembri.

Sia la sua definizione "classica" di probabilità, intesa come il rapporto tra il numero di casi favorevoli a un dato evento e il numero di casi totali, sia l'associazione che egli più volte stabilisce tra probabilità e ignoranza portano a pensare che Laplace avesse in mente una concezione epistemica della probabilità, secondo la quale essa esprime uno stato di conoscenza di chi osserva il fenomeno.

Eppure, l'analisi di determinati problemi, soprattutto in relazione all'applicazione del teorema di Bernoulli sulla legge dei grandi numeri, suggerisce che egli, a volte, fosse orientato verso una concezione frequentista e verso l'idea che la probabilità possa, almeno in certi casi, rappresentare proprietà naturali indipendenti da qualsiasi osservatore.

Il Laplace "epistemico" definisce e interpreta la probabilità in un modo che è strettamente legato alla sua concezione deterministica della realtà. Non è possibile comprendere la prima senza chiarire in quali termini si deve intendere la seconda, e

forse non è un caso che il determinismo laplaciano trovi la sua più esplicita e completa formulazione in un famosissimo passo del suo *Saggio filosofico sulle probabilità*:

Dobbiamo considerare lo stato presente dell'universo come l'effetto del suo stato anteriore e come la causa del suo stato futuro. 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.⁶⁸

A indicare quanto queste idee fossero caratteristiche dell'ambiente culturale francese di quel periodo si può citare un passo scritto da Condorcet circa mezzo secolo prima:

Un'intelligenza che conoscesse lo stato di tutti i fenomeni in un determinato momento, le leggi a cui è sottoposta la materia e il loro effetto alla fine di un intervallo qualsiasi di tempo, avrebbe una conoscenza perfetta del sistema del mondo.⁶⁹

Questa concezione determinista si fondava sui successi già ottenuti nel campo della meccanica e soprattutto dell'astronomia, campi nei quali si supposeva di essere giunti a una conoscenza pressoché definitiva delle leggi della natura. Non vi era tuttavia una conoscenza paragonabile negli altri settori della fisica, e ancor meno in quelli che riguardavano le scienze sociali. Di fronte a questo stato di cose la probabilità diventava uno strumento necessario per indagare la natura e per dare, allo stesso tempo, un sostegno alla fede nel determinismo. Se si voleva affermare una concezione determinista del reale occorreva trovare delle ragioni per giustificare tutte quelle apparenze che a questa immagine non sembravano direttamente riconducibili. In questo senso, una possibile soluzione consisteva nell'imputare i nostri limiti nel descrivere, nel prevedere e nel giustificare i fenomeni naturali e sociali alla nostra incompleta conoscenza dello stato del mondo:

⁶⁸ Laplace 1814. Il passo citato è a p. 243 dell'edizione italiana.

⁶⁹ Condorcet 1768. Il passo è citato in Laplace 1967, p. 244, in una nota della curatrice O. Pesenti Cambursano.

La regolarità, che l'astronomia ci presenta nel movimento delle comete, ha luogo, senza dubbio, in tutti i fenomeni. La curva descritta da una semplice molecola di aria o di vapore è regolata con la stessa certezza delle orbite planetarie: non v'è tra di esse nessuna differenza, se non quella che vi pone la nostra ignoranza.

La probabilità è relativa in parte a questa ignoranza, in parte alle nostre conoscenze.⁷⁰

L'interpretazione laplaciana della probabilità sembra quindi essenzialmente un'interpretazione epistemica. Si potrebbe tracciare una stretta analogia tra il rapporto che lega, in Laplace, certezza e probabilità da un lato, conoscenza completa (la si potrebbe definire divina, se l'uso di tale termine non apparisse fuori luogo in un contesto laplaciano) e parziale (come quella umana legata alle limitazioni nelle nostre percezioni sia dirette che mediate da strumenti) dall'altro. In questo senso la probabilità è un sussidio che serve a colmare un vuoto di informazione. In presenza di una conoscenza completa sullo stato del mondo, le leggi deterministiche che regolano la sua evoluzione permetterebbero di prevedere il futuro e di risalire nel passato senza alcuna limitazione.

La probabilità diventa quindi uno strumento necessario per collegare la matematica e l'esperienza, anzi essa è lo strumento di indagine per eccellenza, perché

parlando rigorosamente, quasi tutte le nostre conoscenze non sono che probabili; e anche quelle pochissime che stimiamo certe, persino nelle scienze matematiche, ci sono date dall'induzione e dall'analogia, che, strumenti principali per giungere alla verità, si fondano sulla probabilità.⁷¹

Come si è detto, quando si tratta di enunciare i principi generali del calcolo Laplace definisce la probabilità di un evento come rapporto tra i casi ad esso favorevoli e i casi totali. Tale definizione rinvia quindi necessariamente alla individuazione dei casi possibili, ai quali si deve attribuire uguale probabilità. La circolarità insita in tale rinvio

⁷⁰ Laplace 1814. Il passo citato si trova a p. 245 dell'edizione italiana.

⁷¹ Laplace 1814. Il passo citato si trova a p. 241 dell'edizione italiana. Considerazioni analoghe si trovano in Condorcet 1785, p. xii.

è il punto debole della definizione classica di probabilità. Laplace ne era senz'altro consapevole, come rivela un passo di un'altra opera scritta due anni prima:

la probabilità di un evento è il rapporto tra il numero dei casi che gli sono favorevoli e il numero di tutti i casi possibili, quando nulla porta a credere che si debba verificare uno di essi piuttosto degli altri, il che li rende, *per noi*, ugualmente possibili. La *giusta valutazione* di questi casi diversi è uno dei punti più delicati dell'analisi del caso.⁷²

Ho evidenziato in corsivo due passaggi di questo brano: quello in cui si afferma che i casi devono essere equipossibili *per noi*, evidenziando che l'equipossibilità è comunque relativa alle nostre informazioni, e quella in cui si indica la necessità di giungere a una loro *giusta valutazione*. Essi sembrano indicare il carattere epistemico e intersoggettivo della probabilità laplaciana. La valutazione dell'equipossibilità viene fatta da noi, ma non in modo del tutto soggettivo. Il calcolo delle probabilità, con i suoi metodi rigorosi, permette di ottenere valutazioni condivise.

Vi è tuttavia qualche difficoltà ad ammettere questa come l'unica interpretazione possibile del pensiero laplaciano. Il problema sorge quando si tratta di analizzare il significato e le conseguenze della legge dei grandi numeri che Jacques Bernoulli, nel 1713, aveva dimostrato nel caso di una successione di eventi ripetuti, ciascuno dei quali poteva presentarsi con una probabilità p .

Bernoulli aveva provato che, al crescere del numero N di prove, la probabilità di riscontrare una differenza tra la frequenza relativa dell'evento (il rapporto tra il numero n di volte che esso si manifesta e il totale N) e il valore della probabilità p tende ad annullarsi. In pratica, se $f=n/N$ è la frequenza osservata, quando N tende all'infinito si osserva che f tende a p "in probabilità".

L'utilizzo di questo teorema diventa particolarmente importante quando si indagano situazioni nelle quali

⁷² Laplace 1812. Il passo citato si trova a pp. 221-2 della traduzione italiana. I corsivi sono miei. Per evitare letture ambigue dell'ultima frase, in particolare della parola "caso", è forse opportuno riportarne l'originale: "La juste appréciation de ces cas divers est un des points les plus délicats de l'Analyse des hasards".

le possibilità degli eventi semplici sono ignorate, e noi *siamo costretti* a cercare negli eventi passati degli indizi che possano guidarci nelle nostre supposizioni circa le cause da cui essi dipendono.⁷³

Questa regolarità che si presenta quando si effettua un grande numero di prove il cui verificarsi singolarmente sembra dominato dal puro caso era stata considerata, da alcuni, come una prova della provvidenza divina. Rifiutando questo tipo di spiegazione Laplace ne parla come di una legge, valida sia per gli effetti “naturali”, sia per quelli “moralì”, e cita come esempio il rapporto tra le nascite di maschi e femmine, che risulta essere costante sia in Europa, sia in America e quindi sembra costituire un esempio di “legge generale della specie umana”⁷⁴.

Siccome i dati indicano che il rapporto tra i nati maschi e femmine è di 22 a 21, è ovvio che in questo caso le probabilità dei due casi possibili sono ricavate dall’esperienza. Ragionando a priori, ci si sarebbe potuto aspettare che non vi è prevalenza dei nati di uno dei due sessi. Ma se i valori delle probabilità vengono ricavati dall’esperienza, a partire da frequenze osservate, ci troviamo già oltre il contesto classico e ci muoviamo in una direzione che porterà, circa un secolo dopo, alla “nascita” della scuola frequentista.

Non solo: l’ammettere che il rapporto tra i nati maschi e femmine è di 22 a 21 esprime un fatto naturale che, in un contesto deterministico, si può senz’altro attribuire a cause sconosciute, ma nondimeno indica l’esistenza di una legge oggettiva.

La difficoltà nel classificare la posizione di Laplace deriva forse dal fatto che essa precede l’introduzione dei criteri e delle definizioni a cui, attualmente, ci si riferisce per distinguere le diverse concezioni sulla probabilità. Il rischio di cadere quindi nella trappola dell’anacronismo è forte.

Quella di Laplace non è certamente una probabilità soggettiva nel senso di de Finetti, nel senso cioè di una quantità che viene determinata dal singolo individuo per mezzo di

⁷³ Laplace 1814. Il passo citato è a p. 292 dell’edizione italiana. Il corsivo è mio.

⁷⁴ Questa espressione compare nella quinta edizione francese del 1825, ma non nella prima del 1814, anno in cui Laplace non era ancora in possesso dei dati relativi all’America ricavati da A. von Humboldt. Egli si era quindi astenuto inizialmente dal formulare un giudizio generale.

una valutazione personale delle informazioni in suo possesso.⁷⁵ Tuttavia, è problematico sostenere che, in un contesto deterministico classico, essa appartenga indiscutibilmente ai fenomeni o alla realtà naturale in quanto tale. A giudicare le enunciazioni di principio sembra più coerente pensare che la probabilità esprima piuttosto uno stato della razionalità umana considerata collettivamente. A garantire questa intersoggettività provvederebbe il calcolo delle probabilità, inteso come un settore della matematica costruito secondo criteri di indiscutibile rigore. In alcuni tratti vi è tuttavia spazio per qualcosa di più: come si è visto, l'ultima edizione del *Saggio filosofico sulla probabilità* contiene un'apertura alla possibilità che certe leggi statistiche possano essere leggi naturali.

2.2 – Il dibattito sulla probabilità e sul determinismo dopo Laplace

Probabilmente è per i motivi appena esposti che, dopo Laplace, si assistette al tentativo di tracciare una distinzione all'interno del concetto di probabilità, fino a quel momento trattato con una buona dose di ambiguità attribuendogli interpretazioni ora oggettive, ora soggettive.⁷⁶ Negli anni Trenta e Quaranta dell'800 venne introdotta in Francia una distinzione terminologica tra la *chance*, che si considera relativa alle possibilità reali di un avvenimento, e la *probabilité*, che esprime le nostre aspettative e che può dipendere dalle persone o dalle circostanze. Tale distinzione si presenta, per esempio, sia nell'opera di Siméon Denis Poisson, sia in quella di Antoine Augustin Cournot.

Poisson aveva ottenuto un'importante generalizzazione della legge dei grandi numeri già dimostrata da Jacques Bernoulli per una sequenza di eventi indipendenti. Mentre Bernoulli si era limitato a considerare un numero N molto elevato di eventi le cui

⁷⁵ Geymonat e Costantini 1982 classificano come oggettiviste sia la concezione classica (laplaciana), sia quella frequentista, sia quella logicista della probabilità, in quanto nessuna di esse riconduce il concetto a una valutazione che dipende dalla coscienza del singolo ricercatore. Dal loro punto di vista, si può affermare che “fino ai primi anni del nostro secolo [il '900] l'oggettivismo non ebbe praticamente rivali dal momento che il punto di vista soggettivista, seppure sostenuto da voci autorevoli come quelle di De Morgan e, per certi aspetti, di Venn, fu poco più che una curiosità” (op. cit. p. 62). Quando nelle pagine seguenti avrò modo di analizzare la posizione di De Morgan, metterò in evidenza per quali motivi, secondo me, una così rigida classificazione delle idee sulla probabilità nell'800 è forse anacronistica.

⁷⁶ Sulla storia della probabilità sono stati pubblicati vari saggi, tra i quali si devono citare Hacking 1975 e 1990, Galavotti 2000, Dessi 1989.

probabilità p rimangono invariate nel tempo, Poisson aveva dimostrato che la legge vale anche nel caso in cui le probabilità sono diverse da un evento all'altro. Nel caso di Bernoulli si ottiene che, nel limite per $N \rightarrow \infty$, la differenza tra la frequenza osservata nelle prove ripetute e la probabilità p tende ad annullarsi; in quello di Poisson ciò che converge "in probabilità" è la differenza tra la frequenza e la *media* delle probabilità dei singoli eventi.

Ebbene, questa legge è per Poisson una vera e propria legge naturale che, applicata al comportamento di corpi macroscopici che si suppongono composti da enormi numeri di molecole, ci dice qualcosa sul loro comportamento collettivo, a prescindere da ciò che accade ad essi singolarmente e dal nostro grado di conoscenza. Essa quindi conferisce al calcolo delle probabilità un carattere autonomo e non più accessorio. Attribuire ad una legge statistica lo *status* di legge naturale è molto più che riconoscere al calcolo delle probabilità la stessa legittimità di altri settori della matematica.

Da questi esempi d'ogni tipo risulta che la legge universale dei grandi numeri è già per noi un fatto generale e incontestabile, derivante da esperienze che non si smentiscono mai. Ed essendo questa legge la base di tutte le applicazioni del calcolo delle probabilità, si comprende anche la loro indipendenza dalla natura delle questioni e la loro perfetta similitudine, sia che si tratti di cose fisiche o di cose morali, a patto che i dati speciali che il calcolo esige in ciascun problema ci siano forniti dall'osservazione.⁷⁷

Forse non è un caso che queste idee sulla probabilità, che in Laplace si trovano abbozzate e inserite in un contesto determinista si accompagnassero, in Poisson, ad una concezione caotica del livello microscopico, come quella esposta nella sua *Théorie mathématique de la chaleur* del 1835⁷⁸. Analizzando gli scambi di calore tra due corpi m ed m' , composti ciascuno da un grandissimo numero di molecole, egli afferma:

I numeri estremamente elevati di molecole che costituiscono le parti materiali m ed m' producono la regolarità che è indispensabile negli scambi di calore affinché sia

⁷⁷ Poisson 1837, p. 12.

⁷⁸ Poisson 1835.

possibile calcolare le variazioni di temperatura che ne risultano.⁷⁹

D'altra parte,

se vorremo prendere in considerazione una singola molecola di m e una singola molecola di m' lo scambio non presenterà alcunché di regolare che possa essere assoggettato al calcolo.⁸⁰

L'oscillazione tra le varie interpretazioni della probabilità rimarrà presente nella riflessione su questo tema per tutto l'800. Il fatto che essa si debba considerare una proprietà degli oggetti oppure uno stato della mente dell'osservatore appare già un punto centrale delle riflessioni sull'argomento, e gli studiosi dell'epoca ne fecero un tema di dibattito con un netto anticipo sulla contrapposizione che vedrà di fronte gli oggettivisti e i soggettivisti del '900.

In particolare, De Morgan arriverà a formulare una concezione che, per certi aspetti, è simile a quella che verrà sostenuta in seguito da Henri Poincaré: e cioè che la probabilità è uno stato mentale che non si riferisce alle menti dei singoli individui, ma alla mente umana considerata in generale. Quella enunciata esplicitamente da De Morgan si potrebbe definire una concezione epistemica intersoggettiva della probabilità, l'unica che forse si può sostenere in alternativa a una concezione oggettiva quando si considerano fenomeni fisici come quelli propri della termodinamica.

Io rifiuto totalmente la *probabilità* oggettiva e riferisco questo termine allo stato della mente relativo a un'asserzione, un evento futuro o a qualche altro problema di cui non esiste conoscenza assoluta. "È più probabile che improbabile" significa "io credo che avverrà più di quanto creda che non avverrà".

O, piuttosto, "io *dovrei* credere, etc.": perché può accadere che lo stato della mente così com'è non sia lo stato della mente che dovrebbe essere. D'Alembert credeva che la probabilità di ottenere per la prima volta testa con il lancio di mezzo penny prima del terzo lancio fosse *due a uno*: una visione più corretta del modo di applicare la teoria gli avrebbe insegnato invece che essa è *tre a uno*. Tuttavia egli

⁷⁹ Poisson 1835, p. 14. Il brano citato si trova in Bellone 1978, pp. 115-116.

⁸⁰ Poisson 1835, p. 14. Il brano citato si trova in Bellone 1978, p. 115.

credeva questo e pensava di avere delle ragioni per la sua credenza che la probabilità fosse *due a uno*. Io affermo invece che la probabilità è tre a uno, volendo dire con questo che, nell'opinione *universale* di coloro che esaminano l'argomento, lo stato della mente a cui una persona dovrebbe essere in grado di giungere è appunto quello di avere una confidenza tripla per l'arrivo rispetto al non arrivo.⁸¹

Seguendo una linea di pensiero simile a quella di De Morgan, Poincaré pubblicò alcuni interventi sulla filosofia della probabilità tra la fine dell'800 e l'inizio del '900.⁸² Negli scritti di Poincaré appare evidente uno stretto legame tra probabilità e caso, in relazione anche alle ricerche da lui compiute sui sistemi dinamici caotici. Nel tentativo di dare una definizione di caso egli concentra la propria attenzione su due classi di fenomeni: quelli che si caratterizzano per la loro *instabilità* (come gli eventi meteorologici o quelli tipici dell'equilibrio instabile), oppure per la loro *complessità* (come il comportamento di un gas composto da un enorme numero di elementi). I primi sono caratterizzati da piccole cause non direttamente osservabili che producono grandi effetti, i secondi da piccole cause che – se prese singolarmente – possono produrre solo piccoli effetti, ma che presentandosi in grande numero simultaneamente producono conseguenze su scala macroscopica.⁸³

In relazione a questi fenomeni, afferma Poincaré, facciamo ricorso alla probabilità per l'impossibilità di prevedere il comportamento dinamico dei sistemi. Con ciò non si nega, a livello ontologico, che la realtà fisica sia regolata da leggi deterministiche, ma si afferma che, data la mancanza di informazioni che accomuna, rispetto a questi processi, l'intera umanità, la probabilità permette di colmare in parte il nostro vuoto conoscitivo. Per quanto Poincaré utilizzi talvolta il termine "oggettivo" per indicare le situazioni di cui parla, è evidente che lo fa per indicare una situazione che accomuna tutti gli individui, e non per riferirsi a proprietà dei processi o degli oggetti studiati.

⁸¹ De Morgan 1847, p. 173. L'errore di D'Alembert è citato anche da Laplace 1814 per mettere in evidenza l'importanza della valutazione dei casi equiprobabili. Si veda l'edizione italiana, p. 250.

⁸² Un primo importante saggio, inizialmente pubblicato in Poincaré 1899, è stato essenzialmente riproposto in Poincaré 1902. Pochi anni dopo, rispondendo alle osservazioni di B. Russell, Poincaré scrisse: "Russell non sembra molto soddisfatto di quanto io affermo circa la probabilità. Non ne sono soddisfatto neanche io, e sarei felice se Russell mi proponesse qualcosa di più efficace" (Poincaré 1906, p. 143).

⁸³ Poincaré 1907.

Il caso, così definito nei limiti in cui è possibile farlo, ha un carattere oggettivo? Ce lo possiamo domandare. Ho parlato di cause molto piccole o molto complesse.⁸⁴

Quando si tratta di definire le espressioni “molto piccolo” e “molto complesso” Poincaré identifica il termine oggettivo con ciò che

rimane vero per tutti gli uomini [i quali] sono dotati più o meno dei medesimi sensi.⁸⁵

Penso quindi che sarebbe più corretto considerare quella di Poincaré, al pari di quella di De Morgan, una concezione epistemica e intersoggettiva della probabilità, fondata sull’idea che di fronte a certi fenomeni tutti gli esseri umani sono in uno stato di eguale nescienza dovuto alla incolmabile distanza – sul piano pratico – tra le informazioni ottenibili con la nostra sensibilità o con i nostri strumenti e quelle necessarie per descrivere completamente la situazione fisica.

Volendo fare una sintesi, si può affermare che, nel quadro della fisica classica, il paradigma determinista ha costituito senz’altro, per tutto l’800, un riferimento costante. Non si possono tuttavia ignorare alcune eccezioni, che acquisirono un peso crescente con il progressivo riconoscimento del carattere naturale delle leggi statistiche.

Se Poisson poteva arrivare a postulare l’esistenza di un livello microscopico caotico, rispetto al quale possiamo ordinare le nostre conoscenze solo grazie alle regolarità offerte dalle leggi statistiche, altri dopo di lui sollevarono dubbi sulle certezze che la concezione determinista sembrava voler fornire. Ernst Mach considerava il determinismo e l’indeterminismo due concezioni essenzialmente indimostrabili:

Non è possibile dimostrare la giustezza del *determinismo* o dell’*indeterminismo*. Solo una scienza perfetta – della quale si può provare l’impossibilità – potrebbe decidere.⁸⁶

⁸⁴ Poincaré 1907. La citazione è a p. 119 dell’edizione italiana.

⁸⁵ Poincaré 1907. La citazione è a p. 121 dell’edizione italiana.

⁸⁶ Mach 1905. La citazione è a p. 276 dell’edizione italiana.

Tuttavia, dal punto di vista metodologico, egli preferiva il primo al secondo:

Ma nel corso della ricerca ognuno è necessariamente determinista dal punto di vista teorico. E questo, anche quando si ha a che fare con mere probabilità. La legge dei grandi numeri di Bernoulli è derivabile solo in base a presupposti deterministici. Quando Laplace, determinista così convinto da sognare una formula dell'universo, si lascia sfuggire che dalla determinazione delle casualità può scaturire la più mirabile regolarità, non va inteso nel senso che, ad esempio, i fenomeni statistici sarebbero compatibili con una volontà non sottoposta ad alcuna legge. I teoremi del calcolo delle probabilità valgono solo se le casualità sono regolarità nascoste da complicazioni. Solo così possono avere senso ragionevole le medie che si ottengono per certi intervalli di tempo.⁸⁷

Lungo la strada indicata da Poisson si muoverà invece, all'inizio del '900, Franz Exner. A differenza di Mach, che tendeva a spostare il problema dell'alternativa determinismo-indeterminismo dal terreno scientifico a quello filosofico-metodologico, Exner assunse invece una posizione radicale in senso indeterminista, sostenendo che tutte le nostre conoscenze fisiche sono espressioni di valori medi relativi a grandi numeri di molecole e che è del tutto arbitrario ritenere che, al livello microscopico, debbano necessariamente valere leggi dinamiche deterministiche. Al contrario, egli si spingeva fino al punto di assegnare una preferenza a una descrizione acausale dei processi microscopici e che solo grazie alle regolarità della statistica era possibile ricavare leggi naturali.⁸⁸

Exner, rettore dell'Università di Vienna, espose le proprie idee nel suo discorso inaugurale dell'anno accademico 1908/09, in un'occasione solenne che ne favorì l'ampia diffusione. Pochi anni dopo, rispondendogli senza chiamarlo direttamente in causa, Planck ebbe a dire:

La teoria e l'esperienza ci costringono a distinguere fondamentalmente, in fisica, fra necessità e probabilità, ed a chiederci, in presenza di ogni fenomeno che ci paia regolato da determinate leggi, se si tratta di leggi dinamiche o statistiche. Questo

⁸⁷ Mach 1905. La citazione è a p. 276 dell'edizione italiana.

⁸⁸ Le idee di Exner e la loro influenza sul giovane Schrödinger sono analizzate in Hanle 1979.

dualismo [...] non soddisfa tutti, e si è già tentato di eliminarlo negando addirittura, in mancanza di meglio, che esistano certezze o impossibilità assolute ed ammettendo solo l'esistenza di maggiori o minori gradi di probabilità. Non ci sarebbero più in natura leggi dinamiche, ma solo leggi statistiche: il concetto di necessità assoluta verrebbe eliminato dalla fisica. Ma questo modo di vedere si appalesa per un miope e fatale errore [...]. La fisica non può infatti fare a meno della premessa che esistano leggi assolute [...] e le stesse conclusioni della statistica non avrebbero senza di quelle alcuna base.⁸⁹

Sia in questo passo di Planck, sia in quello precedente di Mach, si può notare come la priorità di una descrizione dinamica deterministica fosse ritenuta essenziale per la descrizione della realtà fisica.

2.3 – Probabilità e seconda legge della termodinamica

Come sottolineato da Ian Hacking, un ruolo fondamentale nella scoperta del carattere “naturale” delle leggi statistiche durante l'800 fu svolto dalle ricerche compiute nell'analisi dei fenomeni sociali.⁹⁰ È possibile che ciò sia avvenuto grazie al fatto che in tali discipline il paradigma determinista era applicato con maggiore cautela e incontrava forti riserve, soprattutto in relazione al problema della sua compatibilità con il libero arbitrio. Ciò lasciava spazio a un utilizzo di concetti e metodi che non dovevano necessariamente fare i conti con un livello di descrizione fondamentale a cui fosse attribuita un'assoluta priorità.

Il problema del rapporto tra leggi deterministiche e leggi statistiche, tra descrizione dinamica e descrizione statistica ha assunto un ruolo fondamentale solo con l'introduzione del calcolo delle probabilità in fisica e il riconoscimento del carattere statistico della legge dell'entropia. In un contesto che considera il livello molecolare regolato da leggi deterministiche il problema si presenta in questa forma: stabilire come si debbano conciliare le descrizioni dinamica e statistica dei sistemi macroscopici,

⁸⁹ Planck 1933.

⁹⁰ Hacking 1990.

tenendo conto del fatto che la seconda è strettamente connessa alla descrizione termodinamica, e che dell'oggettività di quest'ultima è difficile dubitare.

Mi ripropongo di tornare su questo tema nella Terza Parte della tesi, ma è opportuno, a questa punto, mettere in evidenza le posizioni di alcuni protagonisti del dibattito ottocentesco sulla seconda legge: mi riferisco in particolare a Maxwell, Boltzmann e Planck, le cui idee sull'argomento permettono di fissare l'attenzione su alcuni aspetti fondamentali dell'intera problematica.

Tra le posizioni di Maxwell e Boltzmann si notano evidenti differenze.

Lo scienziato scozzese giunse prima del suo collega austriaco a riconoscere il pieno significato statistico della seconda legge, ma il suo rigido determinismo lo portò ad attribuire un valore puramente accessorio alla descrizione statistica dei fenomeni termodinamici. Nella recensione al volume *Sketch of Thermodynamics* dell'amico P.G. Tait, Maxwell scriveva:

La verità della seconda legge è una verità statistica, e non matematica, poiché dipende dal fatto che i corpi di cui noi ci occupiamo consistono di milioni di molecole e che noi non trattiamo mai con esse singolarmente. [...] Se noi andiamo a considerare un numero finito di molecole, le proprietà medie di questo gruppo, per quanto soggette a variazioni più piccole di quelle di una singola molecola, deviano continuamente dalla media teorica dell'intero sistema, perché le molecole che formano il gruppo non sottomettono il loro comportamento individuale alle leggi che prescrivono il loro comportamento medio. Di qui deriva che la seconda legge della termodinamica è trasgredita continuamente, ed in maniera considerevole, in qualsiasi piccolo gruppo di molecole appartenenti ad un corpo reale⁹¹

In questo brano è evidente che, per Maxwell, l'aggettivo "statistica" non ha lo stesso valore dell'aggettivo "matematica". Che il primo valga decisamente meno del secondo appare ancora più chiaro dal passo seguente, scritto alcuni anni prima:

Le equazioni della dinamica esprimono completamente le leggi del metodo storico applicato alla materia: ma l'applicazione di quelle equazioni implica una

⁹¹ Maxwell 1878.. Il passo citato è a p. 279.

conoscenza perfetta di tutti i dati [...]

I dati del metodo statistico applicati alla scienza molecolare sono le somme di grandi numeri di quantità molecolari. Nello studiare le relazioni fra quantità di questo genere incontriamo un nuovo tipo di regolarità, la regolarità delle medie: da esse possiamo dipendere con notevole sufficienza per tutti i fini pratici, ma esse non possono pretendere in alcun modo di avere quel carattere di assoluta precisione che appartiene alle leggi della dinamica astratta.⁹²

Si può ricordare per inciso che, da parte sua, il giovane Planck vedeva, in un brano già citato, la realizzazione dell'assoluto nelle leggi della termodinamica, e poteva conciliare queste ultime con la dinamica solo ipotizzando una struttura continua della materia. Ammettere l'ipotesi atomica voleva dire riconoscere l'esistenza di violazioni della seconda legge, con la conseguente perdita, per quest'ultima, della sua assolutezza. Il fatto che in seguito Planck, per risolvere il problema del corpo nero, abbia radicalmente modificato il proprio atteggiamento nei confronti dell'approccio statistico di Boltzmann e abbia accettato la validità della concezione atomistica, non priva di interesse la sua prima idea sulla questione. Essa coglie effettivamente un punto fondamentale: quello della problematica coesistenza di due descrizioni entrambe dotate di oggettività: una, quella termodinamica, che si può ritenere oggettiva sulla base di osservazioni e misurazioni dirette, l'altra, quella dinamica, in virtù di una concezione ontologica profondamente radicata e ritenuta essenziale per la costruzione di un'immagine fisica del mondo.

Tornando al brano di Maxwell citato, è ben chiaro che in esso si traccia una netta distinzione tra il *metodo storico*, fondato sulla descrizione dinamica dettagliata del comportamento molecolare e il *metodo statistico* che opera sugli aggregati di molecole. La distinzione tra i due metodi è molto simile a quella che si ritrova nelle pagine in cui Laplace espone la propria concezione deterministica della natura. Una differenza tra la posizione di quest'ultimo e quella dello scienziato scozzese risiede senz'altro nel loro atteggiamento rispetto alla religione. L'"ipotesi" che Laplace rifiutava ritenendola superflua per il suo sistema del mondo era invece un elemento essenziale della concezione scientifica e filosofica di Maxwell, secondo il quale le molecole

⁹² Maxwell 1873. Il brano citato si trova in Bellone 1878, pp. 255-256.

sono costituenti essenziali dell'immagine di Colui che all'inizio creò non solo il cielo e la terra, ma anche i materiali di cui cielo e terra sono costituiti.⁹³

Maxwell riconosceva nel livello molecolare quella

regione dove ogni cosa è certa e immutabile [...] in cui le pietre fondamentali dell'universo materiale rimangono intatte e incorrotte.⁹⁴

relegando in una posizione secondaria, a cui è negata per principio la possibilità di una precisione assoluta, le leggi del mondo macroscopico.

Una posizione diversa, certamente più problematica, ma anche più interessante è quella di Ludwig Boltzmann, che giunse dopo Maxwell, ma prima di Planck, a comprendere il carattere statistico della seconda legge. Egli tuttavia non sembra così orientato, come Maxwell, a relegare la descrizione statistica in una posizione accessoria. Sebbene – come si è detto – certe sue affermazioni sul valore statistico della seconda legge siano state per lungo tempo ambigue, tuttavia la sua riflessione sul valore epistemologico di questa descrizione è stata molto più profonda. Per esplicitare il senso di questa affermazione è necessario chiarire alcuni aspetti del pensiero di Boltzmann.

Un elemento fondamentale è l'idea che l'atomismo è un'ipotesi di lavoro necessaria per l'indagine della natura, senza la quale non si dà possibilità di ampliamento delle conoscenze fisiche. Le ipotesi, che sono sempre suscettibili di un continuo perfezionamento, sono infatti essenziali per stimolare nuovi esperimenti e giungere a nuove scoperte. Un approccio alle scienze della natura che decide di rinunciarvi è destinato alla sterilità. L'ipotesi atomistica, in particolare, è necessaria perché tutti i nostri concetti sono costruiti a partire da collezioni di oggetti presi in numero N finito, passando poi al limite per $N \rightarrow \infty$.

D'altra parte, anche la grande rivale dell'atomismo alla fine dell'800 – vale a dire la fenomenologia – non può ritenersi svincolata dalle ipotesi atomiche per il solo fatto di

⁹³ Maxwell 1873. Il brano citato si trova in Bellone 1878, p. 259.

⁹⁴ Maxwell 1873. Il brano citato si trova in Bellone 1878, p. 256.

descrivere i processi naturali per mezzo di equazioni differenziali:

I concetti del calcolo differenziale e integrale svincolati da ogni idea atomistica sono essenzialmente metafisici, se con ciò intendiamo, secondo una definizione riuscita di Mach, che abbiamo dimenticato come ci siamo arrivati⁹⁵,

ovvero per mezzo di passaggi al limite.

Inoltre, bisogna ricordare che una grande quantità di dati sperimentali ottenuti nei campi della termologia, della chimica, della cristallografia indicano l'esistenza di atomi e molecole, fornendo valori indipendenti – ma anche concordanti – sul loro numero e sulle loro dimensioni.

A questa visione atomistica, o più generalmente finitista, si accompagna una concezione delle teorie come immagini mentali che noi costruiamo per mezzo delle *leggi del pensiero* e adattiamo progressivamente attraverso l'esperienza. Le leggi del pensiero sono gli strumenti con cui noi utilizziamo e colleghiamo le idee e i concetti. Esse non devono essere prese come delle entità immutabili e assolute, come forme a priori da intendere in senso kantiano, ma sono il frutto di un processo evolutivo.

Queste leggi del pensiero sono innate in noi [...] ma subiscono modificazioni per mezzo dell'educazione, dell'apprendimento e dell'esperienza personale. [...] La loro prima fonte furono esperienze primitive dell'umanità allo stato originario, a poco a poco si rafforzarono e si chiarirono attraverso esperienze complicate, finché finalmente assunsero la loro attuale formulazione forte; ma non riconoscerei le leggi del pensiero come giudici supremi. Non possiamo sapere se esse non subiranno ancora l'una o l'altra modificazione.⁹⁶

E ancora, in una conferenza di pochi anni dopo:

Niente mi sembra meno motivato di un'inferenza dall'a priori in questo senso alla sicurezza assoluta e all'infallibilità. Queste leggi del pensiero si sono formate secondo le stesse leggi dell'evoluzione. [...]

⁹⁵ Boltzmann 1897b. Il passo citato è nella nota 3 a p. 77 dell'edizione italiana.

⁹⁶ Boltzmann 1899. Il passo citato è a p. 133 dell'edizione italiana.

Il nostro compito non può essere quello di citare ciò che esiste davanti al tribunale delle nostre leggi del pensiero, ma anzi adeguare i nostri pensieri, le nostre idee, i nostri concetti all'esistente. Non dobbiamo voler dedurre la natura dai concetti, ma dobbiamo adattare i concetti alla natura.⁹⁷

I criteri con cui si stabilisce la validità, la verità stessa delle descrizioni della natura devono essere considerati flessibili, soggetti essi stessi, come le informazioni che ricaviamo dai nostri sensi, a un processo evolutivo.

Da questo punto di vista la posizione di Boltzmann è estremamente moderna, e sembra anticipare scenari che saranno al centro della riflessione epistemologica dei decenni che seguiranno.⁹⁸ La modernità diventa ancora più esplicita nel brano seguente:

*In passato si rimaneva fedeli al fatto che potesse esistere solo una verità: gli errori erano molti, ma la verità una sola. Bisogna opporsi a questa opinione dal nostro punto di vista attuale.*⁹⁹

Si tratta di una posizione radicalmente diversa da quella dominante, che ancora Planck, nella sua *Autobiografia scientifica*, esprimeva con le seguenti parole:

Le leggi del pensiero umano coincidono con le leggi che regolano la successione delle impressioni che riceviamo dal mondo esterno intorno a noi, sì che la logica pura può permetterci di penetrare nel meccanismo di quest'ultimo. A questo proposito è di fondamentale importanza che il mondo esterno sia qualcosa di indipendente dall'uomo, qualcosa di assoluto.¹⁰⁰

Dovrebbe essere evidente che, nella sua concezione epistemologica generale, Boltzmann era giunto a problematizzare le questioni fondamentali muovendosi in una direzione che è ben lungi dall'essere riducibile a quella di un fisico classico conservatore, nonostante egli stesso si definisse, a volte, in questo modo. La sua visione

⁹⁷ Boltzmann 1904, Il passo citato è a alle pp. 202-203 dell'edizione italiana.

⁹⁸ Basta citare per esempio i saggi di Kuhn 1962, Popper 1972, Toulmin 1972 e Lorenz 1973, su cui ritornerò nell'ultima parte.

⁹⁹ Boltzmann 1899. Il passo citato è alle pp. 134-135 dell'edizione italiana. I corsivi sono miei.

¹⁰⁰ Planck 1948. Il passo citato è a p. 11 dell'edizione italiana.

della scienza è estremamente dinamica, non solo per quel che riguarda il modo di concepire il rapporto tra teoria ed esperimento, ma anche per quanto attiene alle strutture portanti della riflessione metateorica.

Boltzmann non è solo il *trait d'union* che collega la fisica del XIX a quella del XX secolo, ma lo è anche tra la riflessione epistemologica del XIX e quella del XX secolo.

Il percorso che lo aveva portato a comprendere il pieno significato del teorema H era stato più tormentato sia di quello compiuto da Maxwell nell'ammettere il carattere statistico della seconda legge, sia di quello che avrebbe poi condotto Planck all'introduzione della teoria quantistica, ma sul piano epistemologico Boltzmann era giunto a problematizzare il punto essenziale del rapporto tra dinamica e termodinamica. Ciò che gli mancava era un contesto adeguato a proseguire nella direzione intrapresa, contesto che si sarebbe prodotto solo alcuni decenni dopo, quando la validità illimitata della logica classica venne messa in discussione dalle più fondamentali implicazioni della teoria quantistica.

Parte Seconda

Una rete di relazioni interteoriche

Le analogie possono essere buone o cattive. Comunque siano, non se ne può fare a meno. Le analogie buone sono quelle rivoluzionarie. Esse conducono oltre l'analogia, verso un nuovo assetto razionale. Le analogie cattive sono quelle che riportano al punto di partenza, e ne ribadiscono per reazione l'invalidità. [...]

Conviene dunque sempre cercare analogie, nella speranza che siano rivoluzionarie. Ma è come cercare l'ago nel pagliaio. [...] Quello che manca non sono le analogie; sono le rivoluzioni.

Enzo Melandri
La linea e il circolo

3 – Il formalismo hamiltoniano

3.1 – La Meccanica Classica

L'obiettivo di questa seconda parte della tesi è la costruzione di una rete di relazioni interteoriche che permetta di connettere tra loro la meccanica classica (che d'ora in poi verrà spesso indicata con l'abbreviazione MC), la termodinamica classica (che descrive i sistemi macroscopici a prescindere da ogni ipotesi sulla struttura della materia, e che verrà indicata con TC), la meccanica quantistica (MQ) e la termodinamica statistica (TS), intendendo con quest'ultima – in un senso molto ampio – il tentativo di interpretare in senso statistico, sulla base dell'ipotesi atomica, le leggi della termodinamica classica.

Le suddette teorie sono caratterizzate da strutture concettuali estremamente articolate e per molti aspetti diverse tra loro. Tuttavia, è possibile individuare al loro interno degli elementi strutturali comuni. Tra l'altro, non si può fare a meno di rilevare che tali elementi hanno svolto un ruolo significativo nella costruzione stessa di alcune tra queste teorie (per esempio la MQ) a partire da quelle già note (la MC).

Gli elementi cui faccio essenzialmente riferimento sono quelli che caratterizzano il formalismo hamiltoniano o canonico, introdotto inizialmente nei primi decenni dell'800 per descrivere le proprietà generali della meccanica newtoniana. Pertanto in questo e nei successivi paragrafi verranno messe in evidenza le proprietà fondamentali di tale formalismo e il modo in cui esso si può applicare nelle diverse situazioni.

La meccanica classica, da cui si deve partire se non altro perché ha fornito la prima interpretazione, e quindi in un certo senso il vocabolario del formalismo hamiltoniano, ha il suo principale fondamento nelle leggi del moto di Newton. Essa ha l'obiettivo di descrivere il comportamento dei sistemi fisici sotto l'azione di forze, sia su scala

macroscopica (come quella caratteristica dei corpi celesti) sia su scala microscopica. Nonostante si sia dovuto riconoscere, con il tempo, che questa teoria ha una validità limitata sia a livello atomico (dove viene sostituita dalla meccanica quantistica), sia su scala cosmica (dove la teoria della relatività generale impone modificazioni rilevanti alla descrizione classica), essa mantiene una validità sua propria per corpi non troppo piccoli che si muovono con velocità piccole in rapporto a quella della luce nel vuoto. Tuttavia, per quanto alcune nuove teorie ne abbiano preso, almeno in parte, il posto, la meccanica classica è ancora una componente fondamentale della descrizione fisica del mondo. Da essa derivano infatti concetti e strutture formali che tuttora svolgono un ruolo essenziale. Ed è proprio su tale struttura che intendo, a questo punto, soffermarmi. La pesantezza del formalismo che verrà esposto è necessaria per evidenziare le analogie strutturali che sono oggetto di questa parte della tesi. L'introduzione di alcune proprietà potrà apparire inizialmente superflua, ma risulterà evidente, soprattutto nei capitoli 4 e 5, che esse sono fondamentali per l'analisi delle relazioni interteoriche che si vogliono studiare.

In meccanica classica lo stato di un sistema dinamico è determinato dai valori di un insieme di coppie di variabili q_k, p_k . Il numero di tali coppie dipende dal numero f di gradi di libertà del sistema. Nel caso di una singola particella $f=3$, mentre se si hanno N particelle libere (come quelle che formano un gas ideale) allora $f=3N$.

Le quantità q_k vengono genericamente definite *coordinate*, le quantità p_k *momenti*, anche se si può facilmente verificare che il formalismo permette di scambiare i ruoli di queste variabili facendo perdere il senso della loro originaria denominazione. Le variabili che formano ciascuna coppia si dicono *coniugate*. Sottolineo sin d'ora, anche se questa proprietà diventerà rilevante solo in seguito, che il prodotto di due variabili coniugate ha sempre le dimensioni fisiche di una grandezza chiamata *azione*.¹⁰¹

Ad una singola particella, per la quale $f=3$, si possono dunque assegnare tre valori delle "coordinate" q_k e tre valori dei "momenti" p_k . Il suo stato dinamico sarà pertanto determinato completamente dai valori di 6 grandezze (ciò implica che l'indice k può assumere i valori da 1 a 3). Da un punto di vista geometrico, a queste 6 variabili si può

¹⁰¹ Le dimensioni dell'azione sono uguali ai seguenti prodotti di altre grandezze: lunghezza×momento, angolo×momento angolare, tempo×energia.

associare uno spazio a 6 dimensioni, tale che ogni punto di tale spazio corrisponde a una ben precisa determinazione delle variabili q_1, \dots, p_3 . Esso, come si è già indicato nel Capitolo 1, viene comunemente chiamato spazio delle fasi μ della singola particella.

Nel caso di un gas formato da N particelle, lo stato del sistema sarà invece definito una volta che saranno determinati i valori di $6N$ quantità (in questo caso k va da 1 a $3N$). In modo analogo a quanto fatto per la singola particella, si può associare ai valori di queste variabili uno spazio a $6N$ dimensioni che viene chiamato spazio delle fasi Γ . Lo stato dinamico dell'intero gas, che comporta la specificazione di $6N$ variabili, corrisponde a un punto in tale spazio.

In generale, sia lo spazio μ che lo spazio Γ hanno $2f$ dimensioni (con $f=3$ nel primo caso ed $f=3N$ nel secondo).

In alternativa alla precedente descrizione, nel caso del gas di N particelle, si può pensare che il suo stato è definito nello spazio μ da un insieme di N punti, ciascuno dei quali rappresenta lo stato di una singola particella. La distribuzione di tali punti potrà quindi essere descritta, nello spazio μ , da una funzione di distribuzione f , come si è già detto descrivendo l'approccio statistico boltzmanniano alla seconda legge della TC.

A qualsiasi sistema dinamico si può associare una funzione delle variabili q_k, p_k , denominata "hamiltoniana", che in generale può anche dipendere dal tempo e ha quindi la forma $H=H(q_k, p_k, t)$. Nei casi in cui H non dipende da t essa assume la forma $H=H(q_k, p_k)$. In generale (ma con alcune eccezioni) l'hamiltoniana corrisponde all'energia del sistema.¹⁰² In ogni caso è una grandezza con le dimensioni fisiche di un'energia.

L'evoluzione dello stato del sistema nel tempo è governata dalle equazioni del moto di Hamilton, che legano le variazioni nel tempo di q_k e p_k alle derivate parziali dell'hamiltoniana:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k} \quad (k=1, \dots, 3N). \quad [13]$$

I simboli \dot{q}_k ($=dq_k/dt$) e \dot{p}_k ($=dp_k/dt$) sono abbreviazioni che esprimono il modo in cui q_k e p_k variano nel tempo.

¹⁰² Si vedano per esempio le precisazioni in Goldstein 1971, p. 217.

Per mezzo di tali equazioni, a partire da una perfetta conoscenza dei valori delle variabili (q_k, p_k) in un dato istante, sarebbe possibile prevedere con esattezza l'evoluzione del sistema negli istanti successivi, nonché di risalire ai suoi stati precedenti. Esse sono dunque l'espressione più immediata della concezione deterministica classica di cui si è parlato nella Prima Parte.

Non esiste comunque un unico modo di identificare le variabili q_k, p_k , che possono essere scelte in infiniti modi diversi. A seconda del sistema fisico studiato si può optare quindi per le variabili che risultano più convenienti in termini di semplicità e di analisi.

Il formalismo hamiltoniano permette comunque di effettuare la scelta delle variabili (e di una nuova hamiltoniana ad esse associata) in modo tale da mantenere invariata la forma delle equazioni di Hamilton. In altre parole, anche per le nuove variabili (che indicherò con Q_k, P_k) si avrà

$$\dot{Q}_k = \frac{\partial K}{\partial P_k} \quad \dot{P}_k = -\frac{\partial K}{\partial Q_k} \quad (k=1, \dots, 3N) \quad [14]$$

dove K è l'hamiltoniana espressa in funzione delle nuove variabili: $K=K(Q_k, P_k)$.

Le trasformazioni che permettono di passare dalle vecchie variabili (q_k, p_k) alle nuove (Q_k, P_k) conservando la forma delle equazioni di Hamilton vengono definite canoniche. Le trasformazioni canoniche possono essere ottenute a partire da una funzione generatrice, che dipende sia dalle vecchie che dalle nuove variabili. Esistono quattro forme diverse di funzioni generatrici, che indicherò con F_1, F_2, F_3, F_4 , e che si distinguono per il modo in cui dipendono dalle variabili canoniche.

D'ora in poi, salvo diversa indicazione, per non appesantire eccessivamente il formalismo mi limiterò a considerare solo sistemi dinamici con un unico grado di libertà e le equazioni del moto di Hamilton si ridurranno semplicemente a due. Lo spazio delle fasi sarà dato da un semplice piano cartesiano i cui assi ortogonali rappresentano le variabili q e p e i cui punti corrispondono ai possibili stati del sistema.

Se consideriamo un sistema con un solo grado di libertà e una trasformazione canonica che fa passare dalle variabili (q, p) alle variabili (Q, P) o viceversa, le proprietà delle funzioni generatrici di tale trasformazione si possono riassumere nella seguente tabella:

| differenziali delle funzioni. generatrici | equazioni della trasformazione | relazione tra le hamiltoniane | relazione di F_1 con F_2, F_3, F_4 |
|---|---|---|--|
| $dF_1 = pdq - PdQ$ | $p = \frac{\partial F_1}{\partial q} \quad P = -\frac{\partial F_1}{\partial Q}$ | $K = H + \frac{\partial F_1}{\partial t}$ | |
| $dF_2 = pdq + QdP$ | $p = \frac{\partial F_2}{\partial q} \quad Q = \frac{\partial F_2}{\partial P}$ | $K = H + \frac{\partial F_2}{\partial t}$ | $F_2 = F_1 + QP$ |
| $dF_3 = qdp - PdQ$ | $q = -\frac{\partial F_3}{\partial p} \quad P = -\frac{\partial F_3}{\partial Q}$ | $K = H + \frac{\partial F_3}{\partial t}$ | $F_3 = F_1 - qp$ |
| $dF_4 = qdp - QdP$ | $q = -\frac{\partial F_4}{\partial p} \quad Q = \frac{\partial F_4}{\partial P}$ | $K = H + \frac{\partial F_4}{\partial t}$ | $F_4 = F_1 + QP - qp$ |

Tabella 2

Ciò che è interessante per lo sviluppo dell'analisi inter-teorica è però la struttura formale della teoria, in particolare per quanto riguarda le variabili canoniche (q,p) . Data una funzione $A(q,p,t)$, la sua variazione nel tempo, nel caso più generale in cui A dipende esplicitamente dal tempo t , è la seguente:

$$\frac{dA}{dt} = \left(\frac{\partial A}{\partial q} \frac{dq}{dt} + \frac{\partial A}{\partial p} \frac{dp}{dt} \right) + \frac{\partial A}{\partial t} \quad [15]$$

Date due funzioni $A(q,p)$ e $B(q,p)$ che dipendono da un particolare insieme di variabili canoniche, è possibile definire le *parentesi di Poisson* di A e B rispetto all'insieme delle (q,p) nel modo seguente:

$$[A, B]_{q,p} = \left(\frac{\partial A}{\partial q} \frac{\partial B}{\partial p} - \frac{\partial A}{\partial p} \frac{\partial B}{\partial q} \right) \quad [16]$$

Allora, tenendo conto delle equazioni del moto e sostituendo B con l'hamiltoniana, la relazione [15] assume la forma:

$$\frac{dA}{dt} = [A, H] + \frac{\partial A}{\partial t} \quad [17]$$

Le parentesi di Poisson sono invarianti rispetto alle trasformazioni canoniche. Ciò significa che se si passa dalle variabili (q,p) alle variabili (Q,P) o viceversa si ha comunque che $[A, B]_{q,p} = [A, B]_{Q,P}$.

Dato che le stesse coordinate (q,p) o (Q,P) possono essere considerate funzioni alla

stregua di A e B , si può determinare il valore delle loro parentesi di Poisson ricavando per q e p i seguenti risultati notevoli:

$$[q,q] = 0 \quad [p,p] = 0 \quad [q,p] = 1 \quad [18]$$

Analogamente per le altre variabili si avrà: $[Q,Q] = 0$; $[P,P] = 0$; $[Q,P] = 1$.

Per un sistema a f gradi di libertà si otterrebbe in generale

$$[q_i, q_j] = 0 \quad [p_i, p_j] = 0 \quad [q_i, p_j] = \delta_{ij} \quad [19]$$

(e quindi anche $[Q_i, Q_j] = 0$; $[P_i, P_j] = 0$; $[Q_i, P_j] = \delta_{ij}$), con $i, j = 1 \dots f$, dove il simbolo δ_{ij} indica il valore 1 quando $i=j$ e il valore 0 quando $i \neq j$.

In generale, dunque, le parentesi di Poisson delle variabili canoniche sono tutte nulle, ad eccezione di quelle delle coppie di variabili coniugate, che assumono il valore 1.

Tornando al caso di un solo grado di libertà, per mezzo delle parentesi di Poisson è possibile riscrivere le equazioni di Hamilton [13] nel modo seguente:

$$\frac{dq}{dt} = [q, H] = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \frac{dp}{dt} = [p, H] = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad [20]$$

La caratteristica fondamentale del formalismo canonico risiede in questo: che il moto stesso del sistema nel tempo può essere considerato come una particolare trasformazione canonica generata da una funzione, indicata solitamente con S e denominata funzione principale di Hamilton, il cui differenziale può essere scritto nella forma

$$dS = pdq - Hdt \quad [21]$$

Non è possibile entrare in maggior dettaglio dal punto di vista tecnico, ma la forma della [21], che è analoga ai differenziali delle funzioni generatrici della Tabella 1, dovrebbe far comprendere che è possibile, in presenza di determinate condizioni¹⁰³, trattare anche l'hamiltoniana (con il segno cambiato) e il tempo come una coppia di variabili canoniche.

Un caso particolarmente interessante di variabili canoniche si presenta quando si considera un moto periodico (è il caso dei moti oscillatori e rotatori). In tale condizione è conveniente trasformare le ordinarie variabili canoniche (q,p) in nuove variabili (w,J) , in modo tale che il momento trasformato sia uguale a $J = \oint pdq$.

Da questa scelta derivano alcune importanti conseguenze: innanzitutto la nuova

¹⁰³ Johns 1989.

coordinata w è ciclica e rappresenta un angolo (essa è pertanto adimensionale); in secondo luogo il momento trasformato J ha le dimensioni fisiche di un'azione e ha la proprietà, che diventerà rilevante in seguito, di essere un invariante adiabatico.

Gli invarianti adiabatici sono particolari grandezze dinamiche che hanno la caratteristica di rimanere costanti quando si varia l'hamiltoniana di un sistema modificando lentamente un parametro da cui essa dipende. A titolo di esempio si può considerare un pendolo di lunghezza L . Esso, se L rimane invariata, compie oscillazioni con periodo τ e frequenza ν costanti. Anche la sua energia E rimane costante.¹⁰⁴ Ma se durante le oscillazioni la lunghezza viene variata lentamente, cioè “adiabaticamente”, allora il periodo, la frequenza e l'energia del pendolo variano a loro volta. Vi è tuttavia una grandezza, data dal rapporto E/ν tra energia e frequenza, che rimane costante durante tutto il processo. Essa è, nel caso considerato, un invariante adiabatico del sistema. Un sistema a f gradi di libertà può avere fino a f invarianti adiabatici. Il loro numero dipende da quanti sono i moti periodici indipendenti che caratterizzano il sistema, tali cioè che le loro frequenze presentano rapporti incommensurabili.¹⁰⁵

Volendo sintetizzare quanto è stato finora esposto, non si può fare a meno di notare che il formalismo canonico è fondato su un essenziale dualismo che lega tra loro le variabili dinamiche coniugate. Tale dualismo si ripropone a più livelli, e si conserva anche quando il formalismo, nella sua versatilità, viene utilizzato per dare letture molteplici e alternative tra loro delle proprietà dei sistemi dinamici.

La descrizione dei sistemi fisici fornita dalla meccanica classica presuppone una concezione deterministica dei processi fisici, il cui comportamento nel tempo si suppone univocamente stabilito, indipendentemente dall'effettiva conoscenza degli esatti valori delle coordinate in un dato istante da parte dell'osservatore.

Tale descrizione vuole dirci che cosa accade indipendentemente da ciò che noi sappiamo. E in questo senso, il fatto che le conoscenze a disposizione sullo stato dei sistemi siano – praticamente in tutti i casi – incomplete, non toglie valore alle equazioni di Hamilton.

All'interno dell'ontologia classica, la conoscenza incompleta dello stato del sistema non

¹⁰⁴ Ovviamente si suppone che il pendolo compia il proprio moto in assenza di attrito.

¹⁰⁵ Si veda Burgers 1916 e Born 1976 (Appendice § 13).

solleva problemi a livello fondazionale, ma solo a livello applicativo e utilitaristico. Come è stato riconosciuto a partire da alcuni importanti risultati ottenuti da Henri Poincaré alla fine dell'800, vi sono casi di sistemi meccanici per i quali basta una minima imprecisione nelle condizioni iniziali a renderne totalmente imprevedibile l'evoluzione futura. Si parla in questi casi di caos deterministico e, nel corso degli studi compiuti nei decenni successivi, è stato possibile individuare i sistemi che ne sono contraddistinti per mezzo di una quantità, l'*esponente principale di Lyapunov*, che risulta maggiore di zero per i sistemi caotici e minore o uguale a zero per sistemi non caotici.

Resta il fatto che per l'“intelligenza” laplaciana, in possesso di tutti i dati necessari, il caos deterministico non ha alcuna importanza. Esso traccia una significativa distinzione nel comportamento dei sistemi deterministici solo da un punto di vista pratico. Per i sistemi non caotici, una conoscenza parziale dello stato del sistema permette comunque di prevedere, entro certi limiti, quale sarà la loro evoluzione futura: due possibili traiettorie vicine tra loro e non distinguibili a causa delle imprecisioni nelle misure saranno in tal caso ancora vicine tra loro negli istanti successivi. Per i sistemi caotici, invece, tale possibilità di predizione approssimata è negata in quanto traiettorie del sistema anche molto vicine tra loro in un dato istante possono divergere in modo estremamente rapido, privando l'osservatore della possibilità di dire alcunché su ciò che accadrà in un futuro anche prossimo. Ma la predicibilità e il determinismo non possono (e non devono) essere confusi tra loro. Il fatto che un sistema caotico sia sensibile alle condizioni iniziali e che il suo comportamento non sia, per questo motivo, predicibile, non può essere la dimostrazione della necessità logica di abbandonare il concetto di traiettoria.

3.2 – La Termodinamica Classica

Il formalismo canonico che caratterizza la meccanica classica trova una immediata applicazione anche nel campo della termodinamica classica. Questa teoria è stata formulata nel periodo 1840-1865 per descrivere il comportamento dei sistemi macroscopici in equilibrio indipendentemente dalla loro struttura interna. Essa non fa

alcuna ipotesi sulla composizione dei corpi e si limita a darne una descrizione in termini di poche variabili che descrivono i sistemi fisici nella loro totalità. Si parla così di energia interna, pressione, temperatura, volume, entropia ecc. e si stabiliscono le relazioni che legano queste grandezze senza preoccuparsi di interpretarle o ricondurle a grandezze meccaniche per mezzo di ipotesi sulla composizione microscopica dei sistemi studiati.

La termodinamica classica (TC) si fonda su due leggi, già presentate nel Capitolo 1, che sono usualmente formulate in questi termini:

1) un sistema macroscopico può variare la sua energia interna solo scambiando calore e lavoro con l'ambiente; ciò equivale a dire che l'energia dell'universo si conserva, in quanto i sistemi fisici non hanno la possibilità di crearla o distruggerla, ma possono solo scambiarsela;

2) tra tutte le trasformazioni fisiche che conservano l'energia dell'universo, solo alcune risultano realizzabili: quelle nelle quali l'entropia dell'universo rimane costante o aumenta. Il primo caso si verifica quando viene effettuata una trasformazione termodinamicamente reversibile, il secondo quando la trasformazione è termodinamicamente irreversibile.

Se si considerano le trasformazioni reversibili, la struttura essenzialmente canonica del formalismo termodinamico può essere messa in evidenza seguendo approcci diversi¹⁰⁶. Il modo più semplice per farlo è forse quello adottato da Corben e Stehle, che trattano un sistema termodinamico semplice, quale può essere per esempio un gas ideale, come un sistema dinamico con un solo grado di libertà. Ciò significa che il suo stato di equilibrio può essere definito per mezzo di due sole variabili coniugate. Possiamo mostrare questa corrispondenza riprendendo in considerazione le equazioni [2] e [3], già presentate nel Capitolo 1.

Abbiamo infatti che, per un sistema termodinamico semplice, la variazione infinitesima dell'energia interna E è data da:

$$dE = TdS - PdV, \quad [2]$$

dove T rappresenta la temperatura assoluta del sistema, S l'entropia, P la pressione e V il

¹⁰⁶ Corben e Stehle 1950 (§ 95), Rey de Luna e Zamora 1986a e 1986b, Peterson 1979.

volume. In alternativa la [2] può essere scritta nella forma

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV, \quad [3]$$

cioè in termini di variazione dell'entropia. Ciò vale solo per trasformazioni reversibili. Se si prendono in considerazione trasformazioni irreversibili le uguaglianze vengono sostituite da disuguaglianze. Si ha infatti che $TdS > dE + PdV$ e che $dS > \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV$.

Ma fintanto che ci si limita al caso reversibile le equazioni [2] e [3] trovano una diretta corrispondenza con le equazioni della meccanica. Sulle difficoltà che si presentano quando si tenta di ottenere una diretta corrispondenza formale tenendo conto anche delle trasformazioni irreversibili avrò modo di tornare in seguito.

Nell'equazione [2] l'energia interna viene trattata come funzione di S e V e, per valori dati dell'entropia e del volume, essa assume il valore minimo in corrispondenza dello stato di equilibrio. Nella [3] è l'entropia ad essere espressa come funzione di E e V , e in tal caso si ha l'equilibrio quando, per valori dati di E e V , l'entropia è massima.

Per ragioni che saranno evidenti in seguito, d'ora in poi farò riferimento all'equazione fondamentale della termodinamica espressa nella forma [3] ed utilizzerò quindi quella che viene chiamata "rappresentazione dell'entropia"

È evidente che la [3] presenta una forma identica a quella già incontrata in meccanica classica con riferimento alle funzioni generatrici delle trasformazioni canoniche e, in particolare, delle equazioni del moto (v. Tabella 1 ed equazione [21]) per un sistema ad un solo grado di libertà. In questo caso, sarà sufficiente una sola coppia di variabili coniugate per individuare lo stato (termodinamico e non più meccanico) del sistema. Ciò si verifica nel caso di sistemi particolarmente semplici ma anche significativi, quali possono essere un gas perfetto o una macchina termica ideale.

In analogia con quanto fatto nel caso della MC, si potrà associare a tale sistema termodinamico un piano cartesiano i cui assi coordinati rappresentano una coppia di variabili coniugate. I punti di tale piano corrisponderanno a tutti i possibili stati di equilibrio del sistema.

La [3] può essere interpretata in due modi alternativi:

a] possiamo considerare le coppie di variabili $(E, 1/T)$ e $(V, P/T)$ come le vecchie e le nuove variabili di una trasformazione canonica di cui S , l'entropia, è una funzione generatrice. Pertanto, lo stato del sistema termodinamico sarà definito da un punto nel piano cartesiano di cui le variabili E e $1/T$ (oppure V e P/T) rappresentano gli assi coordinati;

b] possiamo considerare la coppia $(E, 1/T)$ come l'analogo della coppia (q, p) e interpretare V e $-P/T$, rispettivamente, come il "tempo" e l'"hamiltoniana" del sistema. Ricaveremo così una descrizione termodinamica formalmente equivalente all'evoluzione nel tempo di un sistema dinamico.

Ciascuna coppia di variabili è formata da una grandezza estensiva ed una intensiva. Le variabili estensive dipendono dalla scala del sistema e ne definiscono proprietà per così dire globali, mentre quelle intensive ne descrivono proprietà locali. All'equilibrio, un qualsiasi sottoinsieme (anche infinitesimo) di un sistema termodinamico ha gli stessi valori di $1/T$ e P/T del sistema totale, mentre possiede valori più piccoli di E e V rispetto a quest'ultimo: per esempio, suddividendo esattamente a metà un sistema termodinamico le due parti così ottenute avrebbero energia $E/2$ e volume $V/2$. Per questo motivo si dice che le grandezze estensive sono additive.

Iniziamo a considerare il caso a] nel tentativo di sviluppare l'analogia. Se l'entropia può essere considerata come la funzione generatrice di una trasformazione canonica, analoga alla funzione F_1 della Tabella 1, allora devono esistere altre tre funzioni termodinamiche corrispondenti a F_2, F_3, F_4 , legate ad S dalle medesime relazioni che compaiono nell'ultima colonna della medesima tabella.

Si tratta di funzioni ben note in termodinamica con il nome di *funzioni di Massieu-Planck*. Dato che in letteratura non vengono tuttavia identificate in modo univoco le indicherò, per mantenere la corrispondenza con le funzioni F_n , con i simboli M_2, M_3, M_4 .

Esse si definiscono per mezzo delle seguenti relazioni: $M_2 = S - \frac{P}{T}V$, $M_3 = S - \frac{1}{T}E$,

$M_4 = S - \frac{1}{T}E - \frac{P}{T}V$, e i loro differenziali hanno la forma

$$dM_2 = \frac{1}{T} dE - Vd \frac{P}{T}, \quad [22]$$

$$dM_3 = -Ed \frac{1}{T} + \frac{P}{T} dV, \quad [23]$$

$$dM_4 = -Ed \frac{1}{T} - Vd \frac{P}{T}, \quad [24]$$

Come l'entropia, anche le funzioni M_2 , M_3 , M_4 assumono, in corrispondenza dello stato di equilibrio, il valore massimo compatibile con i valori dati delle variabili da cui dipendono. Esse rivelano che, dal punto di vista del formalismo canonico, possiamo scambiare tra loro i ruoli delle diverse variabili ottenendo quattro descrizioni alternative del sistema.

In termodinamica è anche possibile individuare un diretto corrispondente delle parentesi di Poisson [16]: si tratta degli jacobiani, definiti in generale nel modo seguente:

$$J(x, y) = \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha} \right)_\beta \left(\frac{\partial y}{\partial \beta} \right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta} \right)_\alpha \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha} \right)_\beta. \quad [25]$$

Identificando con α e β le variabili canoniche $(E, 1/T)$ oppure $(V, P/T)$ si ottengono le relazioni

$$J\left(E, \frac{1}{T}\right) = 1 \quad J\left(V, \frac{P}{T}\right) = 1 \quad [26]$$

corrispondenti alle [18] riferite al caso delle variabili coniugate.

A partire da S , M_2 , M_3 , M_4 è possibile inoltre ricavare un insieme di relazioni:

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V} \right)_E = \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial E} \right)_V \quad [27]$$

$$\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial(P/T)} \right)_E = - \left(\frac{\partial V}{\partial E} \right)_{P/T} \quad [28]$$

$$- \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{1/T} = \left(\frac{\partial(P/T)}{\partial(1/T)} \right)_V \quad [29]$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial(P/T)} \right)_{1/T} = \left(\frac{\partial V}{\partial(1/T)} \right)_{P/T} \quad [30]$$

che diventano particolarmente significative se si considera il caso b], in cui una delle

due coppie di variabili gioca lo stesso ruolo della coppia (q,p) mentre l'altra corrisponde a $-H$ e t . Da questo punto di vista, una volta scelta una funzione tra S , M_2 , M_3 e M_4 , e quindi una modalità di descrizione del sistema, è possibile rintracciare tra le equazioni [27] – [30] una coppia che rappresenta l'analogo termodinamico delle equazioni del moto di Hamilton. Per esempio, con riferimento all'entropia, il ruolo dell'hamiltoniana è svolto dalla grandezza $-P/T$ e quello del tempo dal volume V , cosicché la [29] e la [27] diventano la traduzione termodinamica delle equazioni del moto [13].

Infine, l'analogo termodinamico delle variabili d'azione risulta uguale, sempre con riferimento all'entropia, alle quantità $\oint \frac{1}{T} dU$ e $\oint \frac{P}{T} dV$, che si possono definire con riferimento a cicli termodinamici chiusi, che riportano il sistema nello stato iniziale. È rimarchevole il fatto che i due suddetti integrali abbiano le dimensioni fisiche dell'*entropia*, che svolge così in termodinamica il ruolo che in meccanica è svolto dall'*azione*.

L'analogia tra azione ed entropia non si ferma tuttavia a questo punto. Esse hanno infatti in comune un'importante proprietà, l'invarianza adiabatica, di cui si parlerà nel successivo capitolo.

3.3 – La Meccanica Quantistica

La meccanica quantistica descrive il comportamento dei sistemi microscopici modificando la meccanica classica in modo da tenere conto dell'esistenza del quanto d'azione, rappresentato dalla costante di Planck h . La teoria, nata nel 1900 con l'introduzione delle prime ipotesi quantistiche formulate da Max Planck in relazione al problema della radiazione termica, ha trovato negli anni successivi nuovi campi di applicazione, fino ad emergere come una nuova teoria generale della meccanica negli anni 1925-26.

Mentre nella fisica classica si attribuisce alla materia una struttura corpuscolare e alla radiazione una struttura ondulatoria, nell'ambito della fisica quantistica, per mezzo della costante di Planck, è possibile costruire una rappresentazione dualistica di entrambe,

connettendo tra loro concetti che appartengono alle due distinte descrizioni. Accade quindi che l'energia E e la quantità di moto p , direttamente attribuibili ad una particella materiale, siano connessi alla frequenza ν e alla lunghezza d'onda λ , concetti tipicamente ondulatori, sulla base delle seguenti relazioni:

$$E=h\nu \qquad p=h/\lambda. \qquad [31]$$

Per mezzo del formalismo hamiltoniano si può stabilire una stretta relazione analogica tra la MQ e la MC. Tale analogia non deve stupire, in quanto l'intero sviluppo della MQ è avvenuto tenendo conto della necessità che essa, nelle situazioni fisiche in cui la costante di Planck ha valore trascurabile, debba riprodurre i risultati della meccanica classica. Del resto, se è vero che la MC fornisce una rappresentazione della realtà fisica che costituisce una approssimazione della rappresentazione quantistica, è ovvio che le regole di quantizzazione siano state introdotte attraverso postulati che mostrano forti analogie formali tra MC e MQ.

In particolare, vi sono due aspetti che, al di là delle notevoli differenze tra le due teorie, ne definiscono il rapporto:

- è possibile definire per le variabili dinamiche una notazione analoga a quella delle parentesi di Poisson classiche, in cui compare però la costante h che esprime l'elemento fondamentale della quantizzazione;
- è possibile formulare le equazioni del moto quantistiche per un sistema dinamico in una forma corrispondente a quella delle equazioni di Hamilton, utilizzando gli analoghi quantistici delle parentesi di Poisson.

La corrispondenza che così emerge è immediata nel caso di sistemi quantistici che hanno analogo classico¹⁰⁷.

In meccanica quantistica lo stato di un sistema non può essere associato a un punto nello spazio delle fasi, ma è descritto da un vettore, generalmente indicato con Ψ , definito in uno spazio vettoriale di Hilbert, mentre le variabili dinamiche che caratterizzano lo stato, e che sono generalmente denominate *osservabili*, sono associate ad oggetti matematici chiamati matrici.

¹⁰⁷ Vi sono situazioni in cui, non esistendo un corrispondente classico di determinati concetti quantistici, non vi è possibilità di applicare queste considerazioni analogiche (per esempio, nel caso dello spin).

A differenza di quanto accade in MC, dove le variabili dinamiche hanno sempre, in qualsiasi stato il sistema si trovi, un valore ben definito, in MQ esse non possono essere definite in ogni istante con infinita precisione. Quando si effettua una misurazione di una determinata grandezza osservabile il risultato non è in generale unicamente determinato: ripetendo più volte l'esperienza si possono infatti trovare risultati diversi, ciascuno caratterizzato da una ben definita probabilità. Tale probabilità, secondo l'interpretazione ortodossa della teoria, non è legata ad una incompleta conoscenza dello stato del sistema, che si potrebbe imputare a misurazioni condotte in modo impreciso o a mancanza di sufficienti informazioni. Essa viene considerata come intrinseca alle proprietà del sistema, e come tale irriducibile.

Per quanto riguarda gli stati, e i vettori che li descrivono, in MQ vale un principio di sovrapposizione che permette, dato un vettore di stato Ψ , di esprimerlo come combinazione di altri, e questa "lettura" può essere fatta in un numero infinito di modi. Ciò non accade in MC, dove ciascuno stato è dotato di una propria irriducibile individualità. Il principio di sovrapposizione, che Dirac individua come l'elemento più fondamentale della MQ, è strettamente legato al fatto che le misure delle osservabili non portano a risultati univocamente predeterminati, ma consentono solamente di conoscere con quali probabilità i diversi risultati possibili si presenteranno.

Una particolarità delle osservabili quantistiche è che le matrici ad essi associate possono non commutare tra loro: ciò significa che, date due osservabili A e B , può accadere in certi casi che $AB \neq BA$, e quindi il commutatore $AB - BA$ può risultare diverso da 0.

Ciò non accade mai in MC dove, essendo le variabili dinamiche associate a numeri reali, vale sempre la proprietà commutativa e quindi, per ogni coppia A, B si ottiene $AB - BA = 0$.

La commutatività o non commutatività delle variabili dinamiche è essenziale per stabilire se esse possono essere simultaneamente definite con arbitraria precisione oppure no.

Trattando il commutatore $AB - BA$ di due variabili dinamiche A, B come l'analogo quantistico delle parentesi di Poisson classiche $[A, B]$, per le variabili canoniche q e p si ottengono le relazioni:

$$[q_i, q_j]=0 \quad [p_i, p_j]=0 \quad [q_i, p_j]=\frac{ih}{2\pi} \delta_{ij} \quad [32]$$

Queste relazioni esprimono in particolare la non commutatività delle coordinate e dei momenti coniugati e trovano una diretta corrispondenza nelle relazioni di indeterminazione di Heisenberg per la posizione e momento¹⁰⁸:

$$\Delta q \Delta p \approx h, \quad [33]$$

che Heisenberg ricavò insieme a quelle per l'energia e il tempo

$$\Delta E \Delta t \approx h. \quad [34]$$

In pratica, emergeva chiaramente dal formalismo della teoria che le variabili dinamiche coniugate soggette alle condizioni di non-commutazione hanno valori che possono essere determinati simultaneamente solo in modo limitato.¹¹⁰

Per quanto riguarda le equazioni del moto e l'evoluzione nel tempo degli stati e delle osservabili di un sistema quantistico si possono utilizzare due diversi approcci: la rappresentazione di Schrödinger e la rappresentazione di Heisenberg.

La prima considera le osservabili come grandezze indipendenti dal tempo e stabilisce un'equazione del moto (equazione di Schrödinger) per il vettore di stato:

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_s \Psi \quad [35]$$

La seconda considera gli stati indipendenti dal tempo e descrive l'evoluzione temporale in riferimento alle osservabili. Per un'osservabile A l'equazione di Heisenberg assume la forma

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{dA}{dt} = [A, H_H] + \frac{ih}{2\pi} \frac{\partial A}{\partial t} \quad [36]$$

¹⁰⁸ Heisenberg 1927.

¹⁰⁹ La posizione della relazione di indeterminazione energia-tempo è stata più volte analizzata, soprattutto in relazione alla possibilità di considerarla sullo stesso piano di quella tra posizione e momento. La questione coinvolge la possibilità di considerare l'energia e il tempo come variabili canoniche, ma si scontra con il fatto che in MQ il tempo è un parametro e non un'osservabile associata ad una matrice. Si veda per esempio Johns 1989 e Hilgevoord 1996a e 1996b.

¹¹⁰ Heisenberg interpretò inizialmente le relazioni di indeterminazione come espressione di una limitazione alla possibilità di determinare i valori delle grandezze coniugate a causa della perturbazione indotta del processo di misura. La sua posizione alimentava tuttavia l'idea che le grandezze q e p avessero valori propri che la teoria non era in grado di determinare. Questa posizione esponeva la MQ alla critica di Einstein, secondo il quale la teoria doveva ritenersi incompleta. Bohr, da parte sua, insisteva sul fatto che le relazioni di Heisenberg si dovevano considerare come l'espressione quantitativa delle limitazioni alla definizione dei concetti classici, come posizione e quantità di moto, imposte dall'esistenza del quanto d'azione. Tornerò su questo punto nel Capitolo 4. Su questo punto si veda Jammer 1974, cap. 3.

Le quantità H_S e H_H sono le hamiltoniane del sistema nella rappresentazione di Schrödinger e di Heisenberg rispettivamente. Esse si possono trasformare l'una nell'altra per mezzo di opportuni passaggi formali.¹¹¹

Le due rappresentazioni sono in realtà equivalenti: tra esse vi è la stessa relazione che sussiste tra la rotazione di un vettore in un sistema di coordinate fissato e la rotazione del sistema di coordinate quando il vettore è immobile.

Nonostante questa equivalenza, occorre però precisare che, mentre la rappresentazione di Schrödinger è più facilmente applicabile ad un'ampia gamma di problemi, quella di Heisenberg ha il merito di mettere in maggiore evidenza la stretta analogia formale esistente tra MQ ed MC.

Come si è visto nel paragrafo 3.1, la variazione nel tempo di una generica variabile dinamica in MC si può infatti esprimere con l'equazione [17] che è perfettamente analoga alla [36] se si prescinde dalla presenza, nella seconda, dei fattori contenenti la costante di Planck.

Nel caso in cui A rappresenta una coordinata q o un momento coniugato p l'equazione [36] assume le forme

$$\frac{ih}{2\pi} \frac{dq}{dt} = [q, H_H] = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \frac{ih}{2\pi} \frac{dp}{dt} = [p, H_H] = -\frac{\partial H}{\partial q} \quad [37]$$

che corrispondono alle equazioni [20] della MC scritte nella notazione delle parentesi di Poisson.

¹¹¹ Si veda per esempio Messiah 1999, capitolo VIII, §8.

4 – Analogie formali e schemi di corrispondenza (1)

4.1 – La relazione MC-TC

Le forti corrispondenze tra meccanica e termodinamica dei processi reversibili sono già state messe in evidenza nei paragrafi 3.1 e 3.2 concentrando l'attenzione sul formalismo canonico. Se fosse possibile costruire un'analogia che coinvolge direttamente anche i processi irreversibili, la riduzione della termodinamica alla meccanica all'interno di un contesto meccanicista classico sarebbe forse già stata ottenuta. Questa possibilità fu investigata in modo approfondito nel ventennio compreso tra il 1866 e il 1886, e ha dato origine a quel filone di ricerca riduzionistico-analogico a cui si è già accennato nel Capitolo 1, nel quale ci si proponeva di ricavare una traduzione, diretta o metaforica, delle grandezze tipicamente termodinamiche (temperatura, entropia) in termini di variabili dinamiche. Tale indirizzo è stato inaugurato da Boltzmann¹¹², sviluppato in un dibattito tra Clausius e Szily¹¹³, e infine ha ricevuto l'attenzione di Helmholtz¹¹⁴ e di Boltzmann¹¹⁵ con riferimento alle proprietà dei sistemi monociclici, una particolare classe di sistemi dinamici.

Se da un lato, entro certi limiti, la temperatura si può ritenere connessa con l'energia cinetica media molecolare¹¹⁶, l'entropia è una grandezza molto più resistente ad una semplice operazione di traduzione-riduzione. Sia Boltzmann¹¹⁷, sia Clausius¹¹⁸, sia

¹¹² Boltzmann 1866.

¹¹³ Clausius 1871, Szily 1872, Clausius 1872; Szily 1873.

¹¹⁴ Helmholtz 1884. Sulle ricerche di Helmholtz in questo campo si possono citare i lavori di Bierhalter 1993 e Klein 1974.

¹¹⁵ Boltzmann 1885.

¹¹⁶ La corrispondenza tra temperatura ed energia cinetica media non ha validità generale: essa non vale, per esempio, in presenza dei passaggi di stato, durante i quali T rimane costante mentre l'energia cinetica media varia.

¹¹⁷ Boltzmann 1866.

¹¹⁸ Clausius 1871.

Helmholtz¹¹⁹ riuscirono a determinare un analogo meccanico dell'entropia limitatamente al ruolo da essa svolto nei processi reversibili, ma appariva impossibile rendere conto del comportamento dell'entropia nei processi irreversibili.¹²⁰

Nonostante ciò, le analogie che si possono costruire in questo modo non sono prive di interesse e, come si vedrà, non sono nemmeno del tutto sterili. Esse permettono di individuare relazioni tra grandezze termodinamiche e dinamiche che, inserite in un contesto più ampio, contribuiscono a formare un quadro generale della relazione tra macroscopico e microscopico.

Di tutti i lavori pubblicati su questo tema mi limiterò a considerare quello di Boltzmann del 1866, che contiene l'embrione di idee che si sono rivelate utili anche in sviluppi molto recenti. Questo articolo, che precede di alcuni anni i lavori sul teorema H , era ispirato ad un programma riduzionista. Il suo scopo era dichiaratamente quello di individuare un equivalente meccanico dell'entropia:

Lo scopo di questo articolo è dare una prova puramente analitica e del tutto generale della seconda legge della termodinamica, nonché determinare il teorema meccanico ad essa corrispondente.¹²¹

Ciò che guidava Boltzmann era la speranza di stabilire equazioni dinamiche che avessero la stessa forma di quelle della termodinamica e permettessero di interpretare queste ultime come l'effetto cumulativo dei comportamenti molecolari regolati dalle leggi della MC. Boltzmann dovette tuttavia limitarsi a considerare sistemi meccanici caratterizzati da un moto periodico, auspicando che le proprie conclusioni si potessero estendere a sistemi qualsiasi per mezzo di un opportuno passaggio al limite.

Considerando un gas che si suppone compiere un moto periodico che lo riporta nella configurazione iniziale dopo un tempo τ , Boltzmann derivò una grandezza dinamica, il logaritmo naturale di $\bar{T}\tau$, in cui \bar{T} è l'energia cinetica media di una singola molecola calcolata sull'intero periodo τ . Tale grandezza, se si identifica \bar{T} come la temperatura

¹¹⁹ Helmholtz 1884.

¹²⁰ Un'approfondita analisi di questi lavori si trova in un ampio resoconto di Bryan 1891.

¹²¹ Boltzmann 1866.

del gas, permette di scrivere l'entropia di quest'ultimo, a meno di fattori dimensionali, nella forma:

$$S = \ln(\bar{T}\tau). \quad [38]$$

In pratica il gas considerato da Boltzmann è un sistema multiperiodico, nel quale a ciascun grado di libertà compete un periodo τ_j . Tuttavia tali periodi non sono indipendenti, ma sono tutti sottomultipli del periodo τ . Dato che nei sistemi multiperiodici vi sono tanti invarianti adiabatici quante sono le frequenze indipendenti (cioè incommensurabili tra loro), ne deriva che nel caso considerato da Boltzmann vi può essere un solo invariante adiabatico, rappresentato dalla quantità $\bar{T}\tau$ ¹²². Inserendo le costanti di Boltzmann k e di Planck h per esprimere correttamente le quantità dimensionali, l'equazione [35] sembra allora suggerire l'esistenza di una relazione¹²³ avente la forma

$$\text{entropia} = k \ln \left(\frac{\text{azione}}{h} \right). \quad [39]$$

Se q_1, \dots, q_f e p_1, \dots, p_f sono le coordinate e i momenti degli f gradi di libertà del sistema e ν è la frequenza corrispondente al periodo τ , tale quindi che $\nu=1/\tau$, si ha:

$$\frac{2\bar{T}}{\nu} = \sum_{j=1}^f \oint p_j dq_j = \sum_{j=1}^f \iint dp_j dq_j. \quad [40]$$

Trent'anni dopo, commentando la relazione [38] nelle sue *Vorlesungen über die Principe der Mechanik*, Boltzmann descrive i risultati del 1866 come l'espressione di una "quasi completa analogia" meccanica della seconda legge della termodinamica¹²⁵ per quanto soggetta, come si è detto, a limitazioni.

Ciò che rende estremamente interessante l'invarianza adiabatica è che anche in termodinamica si può definire un'analogia proprietà, in relazione a un particolare tipo di

¹²² Una trattazione generale delle proprietà degli invarianti adiabatici in MC fu sviluppata solo quando essi divennero rilevanti per la MQ. Quello ottenuto da Boltzmann nel 1866 è un primo risultato la cui portata, nel 1866, non poteva essere pienamente compresa. Sui sistemi multi-periodici si veda Born 1976, Appendice, §13, e Corben e Stehle 1960, §63.

¹²³ Il fatto che una definizione pienamente coerente dell'entropia in TS dal punto di vista dimensionale contenga anche la costante di Planck è nota da tempo (Sackur 1911, Tetrode 1912) e ha fatto sospettare l'esistenza di un carattere intrinsecamente quantistico dell'entropia, ma non ci sono questi risultati pienamente convincenti.

¹²⁴ Ehrenfest 1916b, p. 505 della versione inglese.

¹²⁵ Boltzmann 1897, vol. 2, p. 182.

processi: in TC si definiscono adiabatiche quelle trasformazioni che un sistema compie senza scambi di calore con l'esterno. Dall'equazione che esprime la prima legge della TC, $dE = \delta Q - PdV$, risulta che in assenza di scambi di calore l'unico modo per variare l'energia del sistema consiste nel variare il suo volume, che rappresenta il parametro esterno delimitante lo spazio da esso occupato.

Le trasformazioni adiabatiche possono essere sia reversibili sia irreversibili. In quelle reversibili, per le quali valgono le uguaglianze $\delta Q = TdS$ e $\delta Q = 0$, l'entropia del sistema rimane invariata in quanto dalla condizione di adiabaticità deriva che $dS = 0$.

Al di là dell'omonimia, le trasformazioni adiabatiche della MC e della TC hanno in comune il fatto che esse vengono realizzate modificando l'energia dei sistemi (meccanici o termodinamici, rispettivamente) attraverso la lenta variazione di un parametro esterno da cui dipende l'hamiltoniana.

Ora il problema che si pone è il seguente: esiste una relazione profonda tra processi adiabatici in MC e in TC? E inoltre: dato che l'azione è un invariante adiabatico meccanico, mentre l'entropia lo è per la termodinamica, può esistere un legame tra queste due grandezze che vada al di là di quello già rivelata dall'equazione [38] ottenuta da Boltzmann per particolari sistemi meccanici?

Il discorso non può risolversi all'interno della relazione MC-TC, ma coinvolge la Meccanica Quantistica e, soprattutto, la Termodinamica Statistica.¹²⁶ Per ora, quindi, l'analisi deve essere rimandata. Nel prossimo paragrafo si analizzerà l'importanza degli invarianti adiabatici in MQ, nel Capitolo 5 verrà affrontato il problema nell'ambito della TS.

4.2 – La relazione MC-MQ

Sui manuali di meccanica quantistica la relazione tra MC e MQ, e più in generale tra teorie classiche e teorie quantistiche, è spesso trattata sbrigativamente affermando che la

¹²⁶ La prima analisi della corrispondenza azione-entropia nel contesto della relazione tra MC, TC, MQ e TS si trova in Ehrenfest 1911. E non a caso si tratta del lavoro con cui Ehrenfest diede inizio al programma di ricerca che lo portò alla formulazione del principio adiabatico, di cui si parlerà nel paragrafo seguente. Si veda anche Carazza e Guidetti 1976, Neri 1986, ma soprattutto Navarro e Pérez 2004 e 2006.

prima può essere ottenuta dalla seconda semplicemente imponendo un'opportuna condizione asintotica. Più precisamente:

a] in determinati casi si ottengono le previsioni della teoria classica quando si utilizza la condizione in cui si può trascurare la presenza della costante di Planck h , espressa dal limite $h \rightarrow 0$. Ciò accade per esempio quando si considera il rapporto tra la teoria quantistica del corpo nero (legge di Planck) e la corrispondente teoria classica di Rayleigh-Jeans;

b] altre volte si fa riferimento alle situazioni fisiche in cui sono molto grandi i numeri quantici n che si utilizzano per descrivere un sistema quantistico, cioè nel limite $n \rightarrow \infty$. È il caso dell'atomo di idrogeno, il cui comportamento diviene sempre più vicino a quello previsto dalla teoria classica se si considerano transizioni tra stati caratterizzati da n molto grandi.

Tali condizioni vengono considerate l'espressione formale di quello che solitamente viene chiamato il *limite classico* della MQ.

La situazione è tuttavia molto più complessa e non risulta riducibile alla imposizione di una semplice relazione asintotica del tipo a] o del tipo b]. Essa merita un esame più approfondito.

In primo luogo, è stato notato da alcuni autori che i due criteri suddetti non sono sufficienti, se considerati singolarmente, a descrivere nemmeno situazioni fisiche elementari, e che dovrebbero essere utilizzate entrambe le condizioni $h \rightarrow 0$ e $n \rightarrow \infty$, imponendo la richiesta aggiuntiva che il prodotto nh rimanga costante.¹²⁷ Neanche questo modo di inquadrare il problema, che è efficace in molti contesti, è tuttavia sufficiente a descrivere completamente la relazione tra MC e MQ.¹²⁸ In molti casi, in corrispondenza del valore $h=0$ le formule quantistiche presentano delle singolarità che sembrano precludere ogni possibilità di descrivere in modo semplice questa relazione interteorica. Se il limite classico della MQ si riducesse all'imposizione di condizioni su h , allora le grandezze quantistiche si potrebbero scrivere sistematicamente come serie convergenti di potenze della costante di Planck, nelle quali il primo termine sarebbe

¹²⁷ Hassoun e Kobe 1989.

¹²⁸ Si può consultare su questo punto Berry 2002.

rappresentato dalla grandezza classica corrispondente ¹²⁹.

Ma anche se non ci si vuole addentrare in questi tipo di problematiche, basta uno sguardo non troppo superficiale alla struttura formale della MQ e al percorso che ha portato alla sua costruzione per comprendere che la relazione MC-MQ, sebbene sia solo in parte esprimibile per mezzo di condizioni limite, in buona misura si fonda su considerazioni analogiche. Ciò risulta particolarmente evidente dall'analisi dei lavori di Heisenberg, Born, Jordan, Dirac e Schrödinger che hanno portato, negli anni 1925-26, alla nascita della meccanica matriciale e della meccanica ondulatoria.

Senza avere la pretesa di essere esaustivo, analizzerò ora alcuni degli aspetti attraverso i quali si manifesta la relazione tra MC e MQ, cercando di evidenziare al tempo stesso in quale modo essi hanno determinato storicamente l'origine stessa della MQ.

Il principio adiabatico – Ho già accennato al ruolo tutt'altro che trascurabile che gli invarianti adiabatici giocano all'interno della relazione MC-TC. Essi tuttavia non sono meno importanti nella definizione della relazione MC-MQ.

Da un punto di vista storico gli invarianti adiabatici hanno svolto un ruolo guida nella costruzione della teoria, in particolare nella definizione degli stati stazionari dei sistemi periodici nel periodo precedente la formulazione matura della meccanica quantistica. Di fronte al proliferare di situazioni fisiche in cui l'introduzione del quanto d'azione h permetteva di superare le difficoltà incontrate dalla fisica classica, ci si pose il problema di individuare, da un punto di vista generale, quali grandezze dovessero essere soggette alle condizioni di quantizzazione. Le ricerche di Ehrenfest che ho già in parte citato, e che si collocano nel periodo 1911-1917, permisero di rispondere a questa domanda in quelle situazioni che si potevano ricondurre a moti periodici, individuando tali grandezze negli invarianti adiabatici.¹³⁰

La situazione può essere efficacemente descritta dall'esempio di un sistema periodico unidimensionale, il cui stato è classicamente definito da una singola coppia di variabili (q,p) . Introducendo al loro posto, per mezzo di una trasformazione canonica, le già citate variabili angolo-azione (w,J) , si ottiene che la nuova hamiltoniana del sistema dipende solo dalla variabile d'azione J e ha quindi la forma $H=H(J)$.

¹²⁹ Sulla complessità della relazione tra MC e MQ si vedano Batterman 1995 e Bokulich 2008.

¹³⁰ Ehrenfest 1911, 1913, 1914, 1916a e 1916b.

J è una costante del moto, mentre w subisce un incremento fisso di una unità ogni volta che il sistema compie un ciclo completo del proprio moto. Se si vuole esprimere J per mezzo delle vecchie variabili si ottiene $J = \oint pdq = \int dqdp$, dove il primo integrale è calcolato per i valori di q dall'istante t all'istante $t+\tau$ (τ è il periodo del moto), mentre il secondo è un integrale di superficie calcolato sullo spazio delle fasi bidimensionale del sistema. Entrambi rappresentano l'area racchiusa dalla traiettoria del moto nello spazio delle fasi (q,p).

Quando l'hamiltoniana del sistema viene modificata, variando lentamente qualche parametro esterno, la variabile d'azione rimane invariata. Nel caso specifico dell'oscillatore unidimensionale $J=E/v$, dove $v=1/\tau$ è la frequenza del moto. L'invariante adiabatico E/v è proprio la grandezza da quantizzare, imponendo $J=E/v=n\hbar$ ($n=0,1,2,\dots$), per ottenere il passaggio dall'oscillatore classico a quello quantistico.

Come si è già detto, nel caso a più gradi di libertà si possono rintracciare tanti invarianti adiabatici indipendenti quanti sono i moti periodici dotati di frequenze incommensurabili tra loro. In tal caso, per ciascuno di essi diventa possibile introdurre una condizione di quantizzazione avente la forma $J_k = \oint p_k dq_k = n_k \hbar$.

Nell'ambito delle ricerche sulla struttura atomica, in cui la periodicità è, classicamente parlando, la caratteristica essenziale del moto orbitale degli elettroni, il principio adiabatico divenne il criterio fondamentale per la determinazione degli stati stazionari. Essendo variabili d'azione, gli invarianti adiabatici meccanici che individuano le grandezze da assoggettare a condizioni di quantizzazione hanno le stesse dimensioni fisiche della costante di Planck (vale a dire quelle dell'azione), che è elemento fondamentale della teoria quantistica. Ciò diventerà rilevante in seguito, quando in TS si analizzeranno le proprietà di invarianza adiabatica dell'entropia e il ruolo della costante di Boltzmann, avente le dimensioni fisiche dell'entropia.

Il principio di corrispondenza – Tale principio fu proposto da Niels Bohr negli anni 1918-1920 sulla base della sua teoria quantistica dell'atomo di idrogeno del 1913, che si basa su due postulati fondamentali:

A) un elettrone che ruota attorno al nucleo ha a disposizione un insieme discreto di stati stazionari, contraddistinti da ben precisi valori dell'energia, e in corrispondenza dei

quali non si ha né emissione né assorbimento di radiazione. L'energia degli stati stazionari, che formano una successione discreta, può essere espressa dalla formula generale $E_n = -K/n^2$, dove la quantità $n=1,2,\dots$ viene denominata numero quantico principale, mentre K è la costante di Rydberg. I valori E_n sono negativi e corrispondono all'energia che si dovrebbe spendere per strappare l'elettrone all'atomo. Al crescere di n essi diventano sempre meno negativi e si avvicinano a zero;

B) si ha emissione o assorbimento di radiazione solo quando l'elettrone compie una transizione da uno stato stazionario all'altro. Tale transizione corrisponde a un salto di energia a cui, per mezzo della costante di Planck, si può associare una frequenza: quella della radiazione elettromagnetica emessa o assorbita. Per esempio, nella transizione da uno stato n' a uno stato n'' (minore di n') viene emessa radiazione di frequenza

$\nu = \frac{E_{n'} - E_{n''}}{h}$. Nella transizione inversa, da n'' a n' , la stessa radiazione viene assorbita.

I due postulati descrivono dunque due situazioni fisiche ben distinte, che nella teoria quantistica si escludono a vicenda: da un lato vi sono gli stati stazionari (che classicamente si possono associare alle orbite percorse dall'elettrone), dall'altro i processi di emissione e assorbimento della radiazione (che hanno luogo solo quando l'elettrone passa da uno stato stazionario all'altro). Secondo la fisica classica il moto e i processi radiativi dovrebbero invece coesistere, creando però difficoltà insormontabili non solo in relazione all'accordo con i dati sperimentali, ma per l'esistenza stessa dell'atomo come sistema fisico stabile.¹³¹

Bohr osserva tuttavia che questo *dualismo tra "moto" e "spettro"*, che appare evidente nel contesto quantistico, tende a scomparire quando si considerano stati e processi che coinvolgono grandi numeri quantici.

Nonostante la fondamentale frattura con l'elettrodinamica classica introdotta dai postulati della teoria quantistica è stato ancora possibile, sulla base delle condizioni (A) [sugli stati stazionari] e (B) [sui processi di emissione e assorbimento], connettere il verificarsi dei processi radiativi con il moto nell'atomo in un modo

¹³¹ È interessante notare che la principale difficoltà della teoria classica su cui Bohr e gli altri concentrarono la loro attenzione negli anni 1913-1925 non era tanto quella legata alla stabilità del sistema, che dovrebbe perdere energia per irraggiamento, ma alla sua errata previsione delle frequenze spettrali.

che offre una spiegazione del fatto che le leggi della teoria classica sono adatte alla descrizione dei fenomeni in una regione limite.¹³²

Ciò che si osserva analizzando gli spettri atomici è che le frequenze previste dalla teoria quantistica sono notevolmente diverse da quelle calcolabili sulla base della fisica classica, soprattutto quando si considerano stati stazionari corrispondenti alle orbite più vicine al nucleo, quelle contraddistinte da numeri quantici piccoli. Se invece si considerano transizioni tra stati caratterizzati da grandi numeri quantici le differenze tra le previsioni della teoria quantistica e quelle della teoria classica tendono a ridursi sempre più.

Per quanto questo accordo sia solo di tipo quantitativo, essendo diversi i meccanismi utilizzati nelle due teorie per descrivere i processi di assorbimento ed emissione, esso portò Bohr a farne la base di un'analogia di vasta portata, che gli permise di formulare il *principio di corrispondenza*.¹³³

L'enunciazione di tale principio e l'analisi delle sue più importanti conseguenze si possono rintracciare negli scritti di Bohr pubblicati tra il 1918 e il 1925, ovvero negli anni che precedettero la nascita della nuova teoria quantistica. Nell'ambito della "vecchia teoria quantistica"¹³⁴ esso rappresentò un importante riferimento per la descrizione delle transizioni tra gli stati stazionari dei sistemi atomici (costituendo così il complemento del principio adiabatico, che era principalmente riferito alla individuazione degli stati stazionari)

Molto spesso il principio di corrispondenza viene ridotto all'affermazione che, per grandi numeri quantici, ovvero nel limite $n \rightarrow \infty$, le previsioni fornite dall'elettrodinamica classica si discostano sempre meno dalle previsioni della teoria quantistica. Ciò porta a pensare che esso equivalga ad affermare che la MQ si riduce alla MC nel limite $n \rightarrow \infty$, ma Bohr aveva in mente qualcosa di diverso, che vale per tutti i numeri quantici. Egli giudica infatti possibile,

¹³² Bohr 1923.

¹³³ Il termine "principio di corrispondenza" compare per la prima volta in Bohr 1920. Il nucleo dell'argomentazione si trova però già in Bohr 1918.

¹³⁴ Con questo termine si intende l'insieme delle teorie quantistiche elaborate prima del 1925-26, cioè prima della nascita della meccanica matriciale (Born-Heisenberg-Jordan) e della meccanica ondulatoria (de Broglie-Schrödinger).

nel limite dei grandi numeri quantici, ottenere una connessione fra i risultati statistici della teoria quantistica e quelli della teoria classica della radiazione. Si deve enfatizzare tuttavia che qui noi non abbiamo alcun mezzo per ottenere una graduale scomparsa in questo limite della fondamentale differenza fra la teoria quantistica e la teoria classica. Infatti, secondo quest'ultima teoria la radiazione verrà emessa dall'atomo in modo continuo e consisterà dell'emissione simultanea di una moltitudine di sistemi d'onde con diverse frequenze, ciascuna corrispondente ad una delle componenti armoniche nel moto, mentre nella teoria quantistica ciascun treno d'onde è emesso con un processo indipendente di transizione fra stati stazionari, essendo il relativo verificarsi dei diversi processi governato dalle leggi della probabilità. Proprio questa circostanza ci porta a considerare la connessione fra le componenti armoniche del moto e i vari processi di transizione scoperta nella regione dei grandi numeri quantici, come evidenza di una legge generale che vale *per tutti i numeri quantici*. Secondo questa legge, il cosiddetto "principio di corrispondenza", ogni processo di transizione fra due stati stazionari [...] può essere coordinato con una corrispondente componente armonica nel moto [...].¹³⁵

La relazione fondamentale tra le due teorie si fondava quindi, a parere di Bohr, non tanto su una relazione asintotica, bensì sul fatto che era possibile ricavare tra esse una *trascrizione razionale* fondata su una fondamentale analogia:

Questa analogia è stata delineata analizzando le condizioni [...] in cui i moti corrispondenti a stati stazionari successivi differiscono comparativamente poco l'uno dall'altro¹³⁶,

ovvero nel limite dei grandi numeri quantici. Essa ha tuttavia un carattere generale:

Il principio di corrispondenza esprime la tendenza ad utilizzare, nello sviluppo della teoria quantistica, ogni caratteristica delle teorie classiche all'interno di una trascrizione razionale appropriata al fondamentale contrasto tra i postulati

¹³⁵ Bohr 1924. Il passo citato è a p. 429. I corsivi sono miei.

¹³⁶ Bohr 1925. Il passo citato è a p. 848.

quantistici e le teorie classiche.¹³⁷

E in uno scritto precedente si legge:

Questa corrispondenza è di una tale natura che la presente teoria spettrale deve in un certo senso essere vista come una generalizzazione razionale dell'ordinaria teoria [classica] della radiazione.¹³⁸

Mi sembra chiara l'insistenza di Bohr sugli elementi di continuità che permettono di connettere concetti classici e quantistici. Sul ruolo che l'uso delle metafore e delle analogie ha avuto in questa concezione si sono già espressi molti autori, ora mettendo in evidenza il loro ruolo nel consentire la transizione dalla fisica classica a quella quantistica, ora sottolineandone il loro carattere de-costruttivo rispetto al linguaggio ordinario e ai concetti della fisica classica¹³⁹. Il modo in cui queste analogie – anziché limitarsi a svolgere un ruolo *a posteriori* – sono intervenute attivamente nella nascita della meccanica quantistica, appare forse più evidente nel famoso lavoro di Heisenberg *Sulla reinterpretazione quantistica delle relazioni cinematiche e meccaniche*¹⁴⁰ del 1925 che negli scritti di Bohr degli anni immediatamente precedenti.

È infatti a partire da una sistematica applicazione del principio di corrispondenza alle osservabili di un sistema atomico (le frequenze e le ampiezze delle righe spettrali) che Heisenberg scopre che il prodotto delle grandezze quantistiche non gode, in generale, della proprietà commutativa.

Tale non-commutatività, che ad Heisenberg appare inizialmente come una difficoltà, diventerà la base per la costruzione di una meccanica quantistica strettamente fondata sull'uso del formalismo canonico e delle analogie formali tra MC e MQ. Questo apparve chiaro subito a Born e Jordan, che nel loro articolo *Sulla meccanica quantistica* diedero un inquadramento formalmente più rigoroso ai risultati di Heisenberg,

¹³⁷ Bohr 1925, ibidem. Il passo citato è a p. 849.

¹³⁸ Bohr 1920. Il passo citato è a p. 246 dell'edizione inglese. Il modo in cui opera la corrispondenza cui Bohr fa riferimento è efficacemente illustrata in Fedak e Prentis 2002.

¹³⁹ Petruccioli 1987, Giannetto 2005.

¹⁴⁰ Heisenberg 1925. È interessante notare che pochi anni dopo Heisenberg, nella sua *Nobel Lecture* del 1933, affermò che “La meccanica quantistica ebbe origine, nel suo contenuto formale, dal proposito di espandere il principio di corrispondenza di Bohr [facendone] uno schema matematico completo.” (citato in Tagliaferri 1985, p. 358).

osservando che

è possibile, partendo con le premesse date da Heisenberg, costruire una teoria matematica completa della meccanica quantistica che rivela strette analogie con la meccanica classica, preservando al tempo stesso le proprietà caratteristiche dei fenomeni quantici.¹⁴¹

Nell'articolo successivo, scritto in collaborazione da Born, Heisenberg e Jordan¹⁴², che estenderà l'applicazione dei risultati inizialmente ottenuti solo per sistemi a un singolo grado di libertà anche a sistemi con un numero arbitrario di gradi libertà, gli autori continueranno ad insistere sul ruolo del principio di corrispondenza e sulla possibilità di costruire una meccanica quantistica fondata sul formalismo canonico. Ma l'uso del formalismo canonico in MQ venne ancor più sviluppato nelle stesse settimane da Paul Dirac, l'altro grande protagonista della nascita della teoria.

Il ruolo delle analogie formali – La natura del rapporto tra MC e MQ ha costituito un elemento molto importante nella costruzione della MQ. La validità della MC a livello di fenomeni macroscopici, per i quali la costante di Planck svolge un ruolo trascurabile, ha costituito un vincolo con cui confrontarsi durante il tentativo di costruire una meccanica avente lo scopo di descrivere processi per i quali la MC entrava in difficoltà.

L'esigenza era particolarmente forte per coloro che, come Bohr, vedevano la MC, per quanto incapace di descrivere correttamente i fenomeni su scala atomica, come un elemento irrinunciabile della nostra descrizione fisica della natura, se non altro per il fatto che i nostri concetti sono derivati e strutturati per mezzo di essa.

Su una posizione simile, ma non identica, si può collocare anche Paul Adrien Maurice Dirac, che insistette in modo particolare sull'importanza delle analogie tra MC e MQ per la comprensione di entrambe le teorie. Queste analogie sono evidenti soprattutto se si adotta la rappresentazione di Heisenberg per le equazioni del moto della MQ, di cui si è già parlato nel paragrafo 3.3, e ad esse Dirac fa un diretto riferimento sia nel suo

¹⁴¹ Born e Jordan 1925.

¹⁴² Born, Heisenberg e Jordan, 1926.

primo articolo sulla meccanica quantistica¹⁴³, sia nel suo classico testo *The Principles of Quantum Mechanics* del 1930.¹⁴⁴

Nel primo dei due lavori, scritto nelle settimane successive alla pubblicazione del primo articolo di Heisenberg, si legge:

La corrispondenza fra le teorie quantistica e classica non risiede tanto nell'accordo al limite per $h \rightarrow 0$ quanto nel fatto che le operazioni matematiche sulle due teorie obbediscono in molti casi alle stesse leggi.¹⁴⁵

Il soddisfacimento della condizione posta dal limite classico è solo un aspetto della relazione generale tra le due teorie. Più precisamente essa è una conseguenza particolare del fatto che, sulla base dei risultati di Heisenberg, si può affermare che le equazioni della fisica classica non sono errate, ma richiedono delle modificazioni che le rendano compatibili con i risultati fisici. Stabilito questo,

tutte le informazioni fornite dalla teoria classica possono essere incorporate nella nuova teoria.¹⁴⁶

Dirac si pone allora il problema di ritrovare un analogo classico del prodotto generalmente non-commutativo $qp - pq$ delle variabili quantistiche (v. equazioni [32]) e lo individua, facendo uso del principio di corrispondenza, all'interno del formalismo canonico, nelle parentesi di Poisson delle variabili coniugate (v. equazioni [19]).

Noi facciamo la fondamentale assunzione che *la differenza fra i prodotti di Heisenberg di due grandezze quantistiche è uguale a $ih/2\pi$ volte la loro parentesi di Poisson*. In simboli, $xy - yx = ih[x,y]/2\pi$.¹⁴⁷

Dirac continuò a investigare molti altri aspetti dell'analogia MC-MQ basati sull'uso del formalismo canonico, in relazione soprattutto alle trasformazioni canoniche e al

¹⁴³ Dirac 1926.

¹⁴⁴ Dirac 1930.

¹⁴⁵ Dirac 1926, p. 649.

¹⁴⁶ Dirac 1930.

¹⁴⁷ Dirac 1926, p. 648 (*i* rappresenta l'unità immaginaria).

principio di minima azione. Non intendo soffermarmi su di essi e mi limito a segnalare che, nei loro successivi sviluppi¹⁴⁸, essi saranno alla base della formulazione della MQ in termini di “path-integrals” elaborata da Richard Feynman¹⁴⁹.

Un’analisi delle analogie formali che permettono di connettere MC e MQ non è tuttavia un’esclusiva dei programmi di ricerca di Dirac, e il loro esame complessivo potrebbe troppo lontano rispetto agli obiettivi di questo lavoro. Mi limito ad accennare al fatto che anche la meccanica ondulatoria, sviluppata da Erwin Schrödinger nei primi mesi del 1926, rientra in questo filone d’indagine. Essa ha infatti alla sua origine la ricerca di un’equazione quantistica che possa essere considerata l’analogo dell’equazione di Hamilton-Jacobi, che rappresenta una delle espressioni più sofisticate del formalismo canonico applicato alla Meccanica Classica.¹⁵⁰

La complementarità di Bohr – Dopo la formulazione della meccanica matriciale di Born, Heisenberg e Jordan, nonché della meccanica ondulatoria da parte di Schrödinger negli anni 1925-26, cui fece seguito la deduzione delle relazioni di indeterminazione da parte dello stesso Heisenberg nel 1927, Bohr formulò un nuovo schema interpretativo della teoria quantistica fondato sull’idea di complementarità¹⁵¹.

Si tratta di uno schema concettuale che si prefigge di inquadrare in modo coerente le implicazioni che derivano, per la nostra descrizione della natura, dalla introduzione del quanto d’azione. Quest’ultimo pone infatti delle limitazioni alla nostra possibilità di definire (cioè, nel senso di Bohr, di descrivere in termini *spazio-temporali*) lo stato di un sistema e di osservarlo attraverso interazioni che soddisfino i principi di conservazione dell’energia e della quantità di moto (dandone così una descrizione in termini *causali*).

Da un lato, la definizione dello stato di un sistema fisico, come viene inteso ordinariamente, richiede l’eliminazione di tutti i disturbi esterni. Ma in tal caso, secondo il postulato quantistico, ogni osservazione sarà impossibile e, soprattutto, i concetti di spazio e tempo perderanno il loro significato immediato. D’altro lato, se

¹⁴⁸ Dirac 1945.

¹⁴⁹ Feynman 1948.

¹⁵⁰ Schrödinger 1926a, 1926b, 1926c, 1926d, 1926e.

¹⁵¹ Bohr 1928a e Bohr 1928b. D’ora in poi farò riferimento al testo pubblicato su 1928b.

per rendere possibile l'osservazione permettiamo certe interazioni con idonei strumenti di misura esterni al sistema, una definizione dello stato del sistema priva di ambiguità non risulta più possibile, e non si può più porre alcuna questione riguardo alla causalità nel senso ordinario della parola. La vera natura della teoria quantistica ci impone di guardare la coordinazione spazio-temporale e la richiesta di causalità, l'unione delle quali caratterizza le teorie classiche, come caratteristiche complementari ma reciprocamente escludentesi della descrizione [fisica], simbolizzanti rispettivamente l'idealizzazione della osservazione e della definizione.¹⁵²

Questo dualismo definizione-osservazione, viene tradotto da Bohr in vari modi, che ne rappresentano a suo parere delle manifestazioni alternative e che si possono riassumere nello schema seguente.

| | | |
|------------------------------|---|---------------------------|
| osservazione | ↔ | definizione |
| descrizione spazio-temporale | ↔ | descrizione causale |
| principio di sovrapposizione | ↔ | principi di conservazione |
| proprietà ondulatorie | ↔ | proprietà corpuscolari |

L'ultima forma di complementarità trova la sua più evidente espressione nelle equazioni che connettono le quantità corpuscolari e ondulatorie energia-frequenza ($E=h\nu$) e quantità di moto-lunghezza d'onda ($p=h/\lambda$), nonché nelle relazioni di indeterminazione di Heisenberg (equazioni [33] e [34]). Le rappresentazioni ondulatoria e corpuscolare non sono contraddittorie, bensì complementari, e solo insieme

offrono una naturale generalizzazione del modo classico di descrizione,¹⁵³

mentre la radiazione elettromagnetica nello spazio libero e le particelle materiali isolate, su cui si fonda la descrizione classica, devono essere considerate pure "astrazioni".

Da parte loro, le relazioni di indeterminazione – con i limiti alle osservazioni imposti dalla meccanica quantistica – vanno interpretate innanzitutto, secondo Bohr, come l'espressione quantitativa della limitazione alla *definizione* dei nostri concetti (quelli su

¹⁵² Bohr 1928b, p. 580.

¹⁵³ Bohr 1928b, p. 581.

cui si fonda la meccanica classica) e il fatto che il formalismo ne fornisca una equivalente espressione quantitativa elimina ogni possibile contraddizione.¹⁵⁴ Su questo punto, la cui interpretazione è alla base del duplice confronto Heisenberg-Bohr e Bohr-Einstein della primavera del 1927, si gioca il significato più profondo della complementarità. Secondo Bohr, le relazioni di Heisenberg, anziché indicarci entro quali limiti possiamo conoscere le grandezze che definiscono lo stato di un elettrone, ci dicono fino a che punto possiamo utilizzare nel mondo microscopico, senza cadere in contraddizione, i concetti su cui si fonda la nostra descrizione del mondo in termini classici.

Come è stato già sostenuto¹⁵⁵, e come io penso si possa affermare in una forma piuttosto decisa, la complementarità rappresenta per vari aspetti, nell'ambito del pensiero di Bohr, una diretta evoluzione delle idee sul principio di corrispondenza.¹⁵⁶

Un dato abbastanza esplicito in questo senso si trova in un lavoro di Bohr pubblicato alla fine del 1925, poco dopo la formulazione della meccanica quantistica, nel quale si può leggere una frase che sembra preludere al cambio di prospettiva che caratterizzerà l'evoluzione del suo pensiero nel passaggio dalla vecchia alla nuova teoria quantistica. Bohr afferma infatti che, con il principio di corrispondenza,

è possibile dimostrare un accordo asintotico fra spettro e moto¹⁵⁷.

Egli si riferisce al fatto che, mentre la teoria quantistica dell'atomo di idrogeno si fonda su due postulati riferiti a situazioni fisiche che si escludono a vicenda, come quello sugli stati stazionari da un lato (cioè il moto) e quello sui processi di emissione e assorbimento dall'altro (cioè lo spettro), nel limite dei grandi numeri quantici tale mutua esclusione sembra dissolversi.

Questa osservazione rivela a mio parere come la transizione dal tema della "corrispondenza" a quello della "complementarità" nel pensiero di Bohr sia molto più

¹⁵⁴ In questo senso è illuminante la lettera che Bohr inviò ad Einstein il 17 aprile 1927 in allegato alle bozze dell'articolo di Heisenberg sulle relazioni di indeterminazione (Bohr 1927).

¹⁵⁵ D'Agostino 1985.

¹⁵⁶ Non intendo qui entrare nel merito delle influenze filosofiche che avrebbero portato Bohr a elaborare lo schema della complementarità. Su questo problema esiste un'ampia letteratura. Si veda per esempio il libro di Folse 1985.

¹⁵⁷ Bohr 1925.

lineare e consequenziale di quanto a prima vista si possa supporre. Essa sembra avvenire a partire dal riconoscimento che la descrizione quantistica del comportamento atomico si basa su una relazione di mutua esclusione tra aspetti che, nel contesto classico, non sono soggetti ad alcuna limitazione.

Sul tema della complementarità sono stati scritti fiumi di inchiostro e si sono accese polemiche mai sopite. Basti pensare al lungo dibattito Bohr-Einstein che negli '30 e '40 vide contrapposti i due grandi scienziati. Einstein riteneva tale schema interpretativo come una scorciatoia di fronte ai problemi di coerenza che la MQ poneva nonostante l'ottima corrispondenza tra le sue predizioni e i dati osservativi. L'atteggiamento pragmatico che la maggior parte dei fisici riservò alla MQ nei decenni seguenti ha relegato le questioni fondazionali su un piano più strettamente filosofico e quindi più lontano dalla pratica scientifica tipica della *Big Science* che ha contraddistinto il secondo dopoguerra. Anche se il dibattito non può dirsi concluso alcuni risultati recenti, relativi alla disuguaglianza di Bell e al conseguente esperimento di Aspect¹⁵⁸, hanno contribuito a consolidare l'idea che la descrizione quantistica, così anomala rispetto ai canoni esplicativi "classici", mantenga la propria validità.

Uno dei tratti più controversi dell'idea di complementarità è che essa sembra mettere in seria discussione l'ammissibilità stessa di una concezione della realtà fisica, così come veniva intesa nel contesto della fisica prequantistica. Di certo tra le conseguenze della complementarità messe in evidenza da Bohr vi è l'impossibilità di attribuire una realtà indipendente agli oggetti, in quanto gli effetti dell'interazione oggetto-strumento di misura non possono essere eliminati neanche in linea di principio. Ma questo non implica la negazione di un livello realtà della natura nel suo complesso, purché si tenga conto che ne siamo una parte integrante non separabile dal resto. Ciò sembra evidente quando Bohr afferma che

La scoperta del quanto d'azione non ci mostra solo la naturale limitazione della fisica classica ma, gettando una nuova luce sul vecchio problema filosofico dell'esistenza oggettiva dei fenomeni indipendentemente dalle nostre osservazioni, ci pone di fronte a una situazione finora sconosciuta nella scienza naturale. Come si

¹⁵⁸ Si veda per esempio Ghirardi 1997.

è visto, ogni osservazione richiede un'interferenza con il corso dei fenomeni tale da privarci del fondamento sottostante al modo causale di descrizione. Il limite, *che la natura stessa ci ha imposto*, sulla possibilità di parlare dei fenomeni in quanto dotati di esistenza oggettiva, trova la sua espressione, per quanto ne possiamo giudicare, proprio nella formulazione della meccanica quantistica.¹⁵⁹

Nel momento stesso in cui si parla di limiti imposti dalla natura si fa un'affermazione ben precisa a proposito della sua esistenza. Bohr non sembra quindi voler mettere in dubbio le concezioni "realiste" più comuni. Quella che egli sembra sostenere è una modificazione dell'ontologia classica che non riguarda tanto la realtà della natura, ma il fatto che essa possa essere pensata come un insieme di oggetti dotati di esistenza indipendente.

¹⁵⁹ Bohr 1929. Il passo citato è a p. 115 dell'edizione inglese. Il corsivo è mio.

5 - Termodinamica statistica

5.1 – Il problema del rapporto tra termodinamica e atomismo

Per evitare confusioni terminologiche indicherò con il termine Termodinamica Statistica (TS) l'insieme degli approcci teorici per mezzo dei quali si è tentato di interpretare il comportamento dei sistemi macroscopici (descrivibili per mezzo della Termodinamica Classica) sulla base dell'ipotesi atomica, facendo ricorso a strumenti statistici. Non si tratta di una scelta scontata: sebbene l'uso che intendo fare del termine sia sostanzialmente coerente con la tradizione prevalente, esso è stato impiegato da alcuni autori, in particolare da B. Mandelbrot, per intendere una generalizzazione della Termodinamica Classica ottenuta attraverso l'introduzione di postulati statistici senza alcun riferimento alla struttura discreta della materia. Nel senso di Mandelbrot, la TS sarebbe una teoria fenomenologica, dotata di un carattere statistico intrinseco e non riconducibile a "variabili nascoste" relative al livello molecolare. Essa costituirebbe così una rivincita dei sostenitori dell'energetica sull'approccio cinetico di derivazione boltzmanniana.¹⁶⁰

Le ricerche nell'ambito della TS, intesa in senso tradizionale, abbracciano un insieme talmente ampio di problemi e di approcci che è praticamente impossibile, in questa sede, darne anche un semplice quadro generale. Concentrerò quindi l'attenzione solo su alcuni aspetti, che si propongono come i più qualificanti della relazione della Termodinamica Statistica con la Termodinamica Classica.

In particolare, analizzerò alcuni punti che vertono sulla accettazione, in ambito statistico, dell'ipotesi atomica. Tale accettazione, nel momento in cui la TS venne fondata a partire dalle ricerche di Clausius, Boltzmann e Maxwell, era tutt'altro che ovvia. Essa oggi appare scontata, ma la comprensione del suo reale significato e della

¹⁶⁰ Mandelbrot 1956.

sua portata necessitano un approfondimento che rivestirà un ruolo importante nella definizione della relazione TS-TC.¹⁶¹ Resta il fatto che la TC, nella sua autonomia, è una teoria del tutto indipendente da qualsiasi ipotesi sulla struttura discreta della materia e che il suo rapporto con la TS è imperniato proprio sul modo in cui si considera il ruolo svolto da tale ipotesi.

L'analisi verrà condotta all'interno di un contesto dinamico classico, in quanto la TS non sembra essere modificata nei suoi aspetti fondamentali dall'introduzione della teoria quantistica¹⁶², e discuterò a parte l'eventualità che il livello microscopico sia caratterizzato da proprietà non deterministiche o comunque caotiche, valutando le conseguenze che queste proprietà potrebbero avere nella descrizione del rapporto tra livello microscopico e macroscopico.

Sotto la voce TS tratterò dunque temi che usualmente sono riferiti alla teoria cinetica e alla meccanica statistica, ma che comunque fanno riferimento alle stesse premesse sulla struttura fisica discreta dei corpi macroscopici.

In particolare intendo soffermarmi sui seguenti punti:

- il significato della *Stosszahlansatz*, utilizzata da Boltzmann nella sua deduzione del teorema *H*;
- lo studio del rapporto tra irreversibilità macroscopica e caos deterministico per mezzo di due modelli statistici: il gas di Lorentz e il *wind-tree model* di Ehrenfest;
- la teoria di Landau delle fluttuazioni in prossimità dell'equilibrio;
- la possibilità di introdurre anche in TS relazioni di indeterminazione analoghe a quelle della MQ;
- l'invarianza adiabatica dell'entropia di volume

La relazione tra la descrizione dei sistemi macroscopici fornita dalla TS e quella su cui

¹⁶¹ Tra gli studi che si occupano direttamente del rapporto tra atomismo e termodinamica – dal punto di vista storico – si possono citare in Daub 1967 e Clark 2009. Nel primo, dopo avere ammesso che la termodinamica non richiede l'adozione di ipotesi atomiche, si mostra come l'adozione di modelli molecolari svolse un importante ruolo nell'opera di alcuni suoi fondatori, in particolare Rankine e Clausius. Nel secondo si analizza la rivalità tra i programmi di ricerca che accettavano l'ipotesi atomica (teoria cinetica) o che la rifiutavano (termodinamica pura) nel periodo tra la fine dell'800 e i primi anni del '900.

¹⁶² Vi sono in realtà alcune questioni, relative alla introduzione di elementi quantistici nelle definizioni statistiche classiche, che andrebbero considerate. Esse riguardano in particolare il ruolo della costante di Planck e della indistinguibilità delle particelle anche in un contesto classico. Per evitare eccessive divagazioni, nel testo si troverà qualche cenno a questi problemi, ma non una loro trattazione generale.

si fonda la Termodinamica Classica verrà analizzata nel successivo Capitolo 6.

5.2 – La Stosszahlansatz

Come si è visto nel Capitolo 1, Boltzmann riuscì a dedurre un'equazione cinetica che, per mezzo di ipotesi statistiche, sembra riprodurre nei suoi tratti essenziali l'evoluzione di un gas verso l'equilibrio e la sua permanenza in tale stato una volta che esso viene raggiunto. Inoltre, seguendo tale approccio egli poté individuare una grandezza (H) che mostra nel corso del tempo una tendenza a raggiungere un valore minimo e può quindi essere associata all'entropia termodinamica per mezzo dell'equazione $S = -kH$. Anzi, per mezzo della funzione H si può estendere il concetto di entropia termodinamica dagli stati di equilibrio, per i quali era stato originariamente definito da Clausius, a quelli di non equilibrio.

L'interpretazione del risultato di Boltzmann portò a riconoscere che il comportamento irreversibile mostrato dal gas per effetto delle collisioni tra le sue molecole ha però un carattere statistico che, da un lato, lo rende irriducibile alla meccanica classica, dall'altro costringe a rinunciare al presunto carattere assoluto della seconda legge della TC.

In particolare ci si rese conto che un'ipotesi essenziale per la dimostrazione del teorema H , la cosiddetta *Stosszahlansatz*, ovvero "ipotesi sul numero delle collisioni", non aveva validità per ogni tipo di collisione.

È allora il caso di precisare quale sia il significato di questa ipotesi.¹⁶³ Consideriamo un gas composto da un numero N molto grande di molecole che possiamo descrivere come sfere rigide ed elastiche in moto all'interno di un contenitore. Lo stato di una singola molecola è definito nello spazio delle fasi μ (a 6 dimensioni) da un punto che individua i valori q, p della sua posizione e della sua quantità di moto¹⁶⁴. Lo stato del gas può quindi essere descritto da N punti nello spazio μ oppure da un singolo punto nello spazio delle fasi Γ (a $6N$ dimensioni) dell'intero sistema.

¹⁶³ Una trattazione generale e rigorosa dell'argomento si può trovare in Born 1949 e Grad 1958.

¹⁶⁴ Per brevità indico con q l'insieme delle coordinate (q_x, q_y, q_z) e con p le tre componenti della quantità di moto (p_x, p_y, p_z) , ricordando che una singola molecola possiede sei gradi di libertà.

Possiamo a questo punto introdurre due diverse funzioni di distribuzione, una nello spazio μ e una nello spazio Γ : indicherò la prima con f_1 e la seconda con f_N .

La funzione f_1 descrive la disposizione degli N punti in μ . Se prendiamo un piccolo volume $d\mu=dqdp$ di tale spazio, la quantità f_1dqdp rappresenta il numero di molecole che si trovano al suo interno.

La quantità $f_Nd\Gamma$ permette invece di esprimere la probabilità di trovare il punto rappresentativo del sistema in un dato volume $d\Gamma=dq_1,\dots,dq_N, dp_1,\dots,dp_N$ dello spazio Γ . Considerando il gas come un sistema dinamico isolato, la sua evoluzione nel tempo si può esprimere con la funzione f_N per mezzo dell'equazione di Liouville per N particelle:

$$\frac{df_N}{dt} = \frac{\partial f_N}{\partial t} + [f_N, H] = 0, \quad [41]$$

che in accordo con le equazioni di Hamilton [10] descrive un comportamento reversibile.

Se utilizziamo f_1 al posto di f_N la situazione diventa la seguente. Se le molecole non urtassero tra loro e fossero totalmente indipendenti le une dalle altre allora ciascuna di esse si potrebbe considerare un sistema isolato e la funzione f_1 sarebbe costante nel tempo, ovvero si avrebbe:

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial t} + [f_1, H] = 0, \quad [42]$$

in perfetta analogia con l'equazione [41].

Infatti, le molecole che si trovano in un dato volume $d\mu$ in un dato istante, ne uscirebbero a causa della loro velocità (che ne modifica la posizione) e delle accelerazioni prodotte da eventuali forze esterne (che ne modificano il momento), ma sarebbero sostituite da altre provenienti da altri volumetti di μ , lasciando f_1 stazionaria.

Tuttavia le singole molecole non sono sistemi isolati, e la loro distribuzione viene modificata dalle collisioni. Per tenere conto dell'effetto prodotto dalle collisioni sulla funzione f_1 dobbiamo modificare l'equazione [42] introducendo un nuovo termine:

$$\frac{df_1}{dt} = \frac{\partial f_1}{\partial t} + [f_1, H] = C_1. \quad [43]$$

Da un punto di vista puramente dinamico il termine C_1 dovrebbe tenere conto dell'effetto delle interazioni tra due, tre,...fino a N molecole. In pratica esso dovrebbe contenere la funzione di distribuzione f_2 per le coppie di particelle, che a sua volta, per

essere determinata, dovrebbe contenere la funzione f_3 , poi la f_4 e così via, fino a f_N . Si otterrebbe così nuovamente l'equazione [41].

L'approccio di Boltzmann, con la sua ipotesi sulle collisioni, permette invece di eliminare dal termine C_1 tutti i termini f_2, f_3, \dots attraverso una valutazione statistica del modo in cui le collisioni possono indurre variazioni della funzione f_1 . A causa degli urti, in un dato intervallo di tempo vi sono molecole che escono da un dato volumetto $d\mu$ e ve ne sono altre che vi entrano. Il bilancio delle molecole che escono e di quelle che entrano nei vari volumetti potrebbe essere fatto utilizzando le equazioni della dinamica. Se indichiamo con a e b due particelle qualsiasi che collidono, tale descrizione del loro moto richiederebbe la determinazione di una funzione $f_2(a,b)$. Adottando invece una valutazione statistica dei numeri di molecole "in uscita" e "in entrata" Boltzmann fece ricorso a due ipotesi: a] considerò un gas rarefatto e b] suppose che gli urti tra le molecole si potessero considerare completamente casuali.

La prima ipotesi permette di trascurare (in quanto estremamente rari) gli urti che coinvolgono tre o più molecole contemporaneamente.

La seconda, quella che contiene la *Stosszahlansatz*, consiste nel ritenere che i numeri di collisioni tra le molecole provenienti da due volumetti qualsiasi siano direttamente proporzionali ai prodotti dei numeri di molecole in essi contenuti. Si ottiene così la possibilità di eliminare anche la funzione f_2 da C_1 attraverso la sostituzione

$$f_2(a,b) = f_1(a)f_1(b). \quad [44]$$

Si tratta di un'ipotesi ragionevole, ma pur sempre di carattere statistico: vi sono casi in cui essa non vale, e tale circostanza impedisce di ottenere una deduzione dell'irreversibilità macroscopica da una dinamica reversibile come quella che caratterizza la meccanica classica (e quantistica).

In ogni caso, se si accettano le ipotesi fatte, da esse si può dedurre ora che esiste una funzione H tale che, in media, $dH/dt \leq 0$.

Dovrebbe essere chiaro da quanto detto che la descrizione dei macrosistemi sulla base della teoria cinetica si colloca a un livello intermedio tra quello dinamico microscopico della MC e quello termodinamico puro della TC. Dato che è proprio la *Stosszahlansatz* a consentire la deduzione del teorema H e quindi l'irreversibilità dell'evoluzione del gas verso l'equilibrio, risulta chiaro che una riduzione della TC alla MC è impossibile, nella

misura in cui per riduzione si intende una deduzione diretta della seconda legge della termodinamica dalle equazioni di Hamilton.

D'altra parte, come si è visto analizzando il modello delle urne nel Paragrafo 1.6, il carattere statistico del teorema H rivela che il comportamento della funzione H è unidirezionale solo in media: la sua tendenza a diminuire non è certa, ma *solo* molto probabile, e le fluttuazioni (che comportano temporanei aumenti) sono sempre possibili. Le conclusioni che si ricavano dall'approccio boltzmanniano si differenziano quindi concettualmente da quelle che caratterizzano il livello macroscopico "assoluto" della TC, le cui affermazioni sul comportamento dell'entropia non sembrano ammettere eccezioni di sorta.

Per ovviare alla limitata validità della *Stosszahlansatz* si sono sviluppati due indirizzi di ricerca. Il primo, che ha portato allo studio del limite di Boltzmann-Grad, ha concentrato la propria attenzione sul ruolo del numero N di molecole, portando a ritenere che, nel limite per $N \rightarrow \infty$, la *Stosszahlansatz* valga per tutte le condizioni iniziali. Il secondo ha indagato quali ipotesi si possono introdurre nella descrizione del sistema per garantire la validità permanente della *Stosszahlansatz*. Ricadono in questo secondo approccio gli studi che fanno riferimento a processi markoviani e alle ipotesi di coarse-graining, e che fanno ricorso a una descrizione del sistema che utilizza solo una parte delle informazioni necessarie per una completa descrizione dinamica dei sistemi macroscopici. Questo secondo filone d'indagine deve ovviamente risolvere il problema di come tali ipotesi si possano conciliare con la descrizione dinamica pura, basata sulla risoluzione dell'equazione di Liouville.

La relazione tra reversibilità microscopica e irreversibilità macroscopica sembra dunque essere più complessa di una semplice riduzione, e se ne dovrà investigare la natura sul piano epistemologico. Ma prima bisogna valutare se non sussista la possibilità che l'origine della macro-irreversibilità sia da attribuire a qualche elemento indeterministico o caotico operante a livello microscopico.

5.3 – Irreversibilità macroscopica e caos deterministico

Secondo quanto mostrato finora risulta possibile interpretare il teorema H e

l'irreversibilità macroscopica come un effetto del comportamento statistico dell'enorme numero di componenti elementari che costituiscono i macrosistemi.

Tale interpretazione non richiede che i microsistemi si comportino caoticamente oppure che violino le leggi della dinamica classica (o quantistica). In questo contesto l'irreversibilità termodinamica sembra essere una proprietà emergente che compare nei macrosistemi e caratterizza la loro descrizione macroscopica. Se così stanno le cose, allora non si può pensare alla relazione macro-micro in un'ottica riduzionistica, e ciò pone il problema di chiarire quale sia, anche a livello epistemologico, la relazione tra le due descrizioni, se esse sono realmente dotate di una propria autonomia e di pari legittimità.

Vi sono tuttavia studiosi che, invece di accettare gli sviluppi dell'approccio boltzmanniano, hanno proposto di ricostruire la relazione macro-micro all'interno di uno schema che si prefigge di rintracciare nello stesso livello microscopico l'origine della irreversibilità, attraverso una opportuna generalizzazione della dinamica classica (o quantistica). In altre parole, se si ammette che a livello microscopico avvengano fenomeni intrinsecamente irreversibili, allora l'irreversibilità macroscopica può derivarsi da questi ultimi in modo diretto. Non si può fare a meno di notare *en-passant* che anche questo approccio (ric conducendo ciò che avviene a livello macroscopico a ciò che accade a livello microscopico) è caratterizzato dalla stessa logica riduzionista dell'approccio laplaciano. Per vari motivi, che verranno discussi in seguito, questo tipo di impostazione non sembra in realtà risolutivo.

È opportuno qui fare una distinzione. Da un lato si può pensare che il livello microscopico debba essere descritto facendo ricorso a leggi intrinsecamente irreversibili. In questo caso tale micro-irreversibilità avrebbe un'origine a livello "ontologico". Resta tuttavia il problema di giustificare tale affermazione e di spiegare in quali termini queste leggi potrebbero operare in modo da sostituire efficacemente l'intero apparato teorico (classico e quantistico) che sembra in buon accordo con le osservazioni.

D'altro lato si può ritenere che la micro-irreversibilità si presenti a livello "epistemico", come effetto del caos deterministico. Parlo di livello epistemico perché la distinzione tra sistemi caotici e non caotici non riguarda tanto il loro essere o non essere deterministici

(lo sono entrambi), ma la nostra possibilità di fare previsioni sul loro comportamento.

Per investigare se il caos deterministico possa svolgere o meno qualche ruolo nell'origine della macro-irreversibilità può essere utile un confronto tra due modelli statistici introdotti all'inizio del '900 per analizzare i fondamenti della TS: il modello del gas di Lorentz¹⁶⁵ e il modello vento-alberi (Ehrenfest *wind-tree model*) introdotto dagli Ehrenfest nel loro famoso articolo pubblicato nel 1912 sull'*Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften*¹⁶⁶. In realtà l'appellativo di *wind-tree model* si potrebbe attribuire ad entrambi i modelli, distinguendoli solo per il nome degli ideatori. Essi sono infatti per molti aspetti simili tra loro. In entrambi si considerano gli urti tra due tipi di molecole: le prime (gli alberi) sono di grandi dimensioni e occupano posizioni fisse, mentre le seconde (quelle che formano il vento) sono puntiformi e collidono elasticamente con le prime. Si trascura ogni tipo di collisione tra molecole dello stesso tipo: tra le prime per via della loro immobilità, tra le seconde per la loro struttura puntiforme (la loro sezione d'urto è uguale a zero).

I due modelli si differenziano tuttavia per una caratteristica essenziale, che risiede nella forma geometrica delle molecole “alberi”: se consideriamo un caso 2-dimensionale, le molecole alberi nel caso di Lorentz hanno forma circolare (in pratica sono ostacoli convessi), mentre nel caso di Ehrenfest hanno forma quadrata (quindi le loro pareti non sono né convesse né concave). La forma delle molecole-alberi è determinante per caratterizzare le proprietà microscopiche dei sistemi: gli ostacoli convessi di Lorentz danno infatti origine a un sistema avente proprietà caotiche, mentre le pareti piatte degli “alberi” del modello degli Ehrenfest attribuiscono a quest'ultimo un carattere non caotico.

La differenza tra sistemi caotici e non caotici risiede nella loro forte dipendenza o meno dalle condizioni iniziali: nei primi bastano lievi differenze nelle condizioni iniziali di due traiettorie per ottenere evoluzioni del sistema molto diverse tra loro, rendendo di fatto imprevedibile il comportamento del sistema in presenza di una indeterminazione iniziale, nei secondi ciò non avviene e due traiettorie vicine restano tali per lungo

¹⁶⁵ Lorentz 1905. Il modello fu proposto nell'ambito delle ricerche sul comportamento degli elettroni nei metalli.

¹⁶⁶ Ehrenfest e Ehrenfest Afanassieva 1912.

tempo.

In termini più quantitativi, la distinzione può essere fatta per mezzo di una quantità λ_1 , denominata esponente (principale) di Lyapunov: se per il sistema dato vale la condizione $\lambda_1 > 0$ allora esso è caotico, se invece $\lambda_1 \leq 0$ non lo è. Indicando con $\delta x(0)$ la differenza tra due traiettorie vicine tra loro al tempo 0, in generale la differenza tra le due stesse traiettorie in un istante successivo t è data da

$$|\delta x(t)| \approx |\delta x(0)| e^{\lambda_1 t} + \dots \quad [45]$$

Al crescere di t , se λ_1 è positivo il valore assoluto della separazione tra le due traiettorie si amplifica in modo esponenziale, in caso contrario esso rimane limitato. Nel primo caso ne risulta così l'impossibilità *pratica* di predire l'evoluzione del sistema, per quanto esso si comporti in accordo con le leggi della dinamica classica. Il caos deterministico si riferisce quindi a una indeterminatezza epistemica e non ontologica.

È ora facile comprendere la caoticità del modello di Lorentz: data la forma degli ostacoli, due traiettorie, vicine quanto si vuole prima dell'urto contro un albero, divergono in modo estremamente rapido. Viceversa, nel gas di Ehrenfest tali traiettorie rimangono vicine per lungo tempo, se si esclude l'effetto (del tutto trascurabile) che si può produrre in prossimità degli spigoli degli alberi quadrati. Le figure seguenti illustrano i due modelli (Ehrenfest la prima, Lorentz la seconda)¹⁶⁷. La linea spezzata e orientata rappresenta la generica traiettoria di una molecola-vento che si muove tra gli alberi.

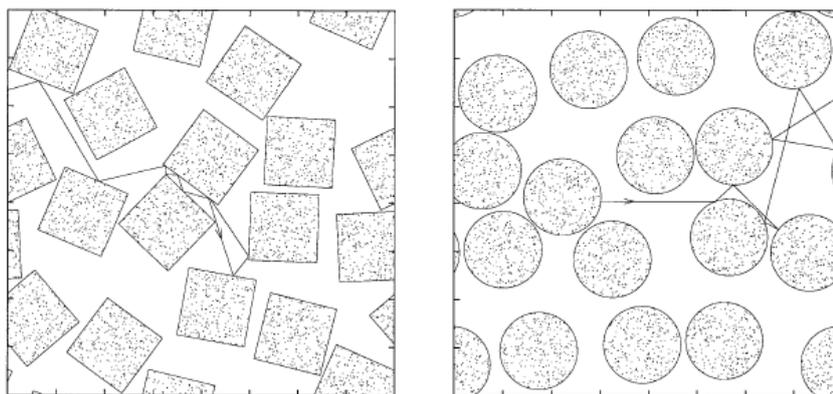


Figura 3

¹⁶⁷ Le figure sono tratte da: Dettmann e Cohen 2000.

L'analisi dei due modelli per mezzo di simulazioni rivela che entrambi producono una diffusione irreversibile nella distribuzione delle molecole che formano il vento.¹⁶⁸

In entrambi, se si parte da uno stato iniziale in cui tutte le molecole-vento si muovono nella stessa direzione, si ottiene un'evoluzione irreversibile in cui l'entropia tende in media verso un valore estremo corrispondente allo stato di equilibrio.

Il fatto che il comportamento macroscopico sia irreversibile indipendentemente dalla natura caotica delle interazioni è un forte argomento contro l'idea che l'origine dell'irreversibilità macroscopica debba essere derivata da ipotesi sul comportamento irreversibile (in particolare caotico) del livello microscopico, sia che se ne voglia individuare la causa in un elemento ontologico (supponendo che il livello microscopico sia irreversibile di per sé) o epistemologico (ipotizzando che essa derivi da una sostanziale imprevedibilità dell'evoluzione al livello fondamentale). I due livelli di descrizione, che si possono ricondurre all'equazione di Boltzmann (statistica e irreversibile) e all'equazione di Liouville (dinamica e reversibile), sembrano manifestare una irriducibile autonomia.

É divenuto sempre più chiaro che la lacuna [che li separa] non può essere colmata.¹⁶⁹

5.4 - Le fluttuazioni all'equilibrio e le relazioni di indeterminazione in TS

Il teorema *H* illustra chiaramente come l'approccio all'equilibrio di un sistema macroscopico a molti componenti (cioè per *N* molto grande) comporti una fondamentale revisione della descrizione macroscopica, portando a considerare in modo non più univoco, ma soggetto a fluttuazioni, il processo che porta all'aumento dell'entropia del sistema. Allo stesso modo, la teoria delle fluttuazioni delle grandezze termodinamiche rivela in quali termini si debba interpretare l'equilibrio termodinamico da un punto di vista statistico. Le grandezze estensive ed intensive che definiscono macroscopicamente lo stato del sistema, e che la termodinamica considera assolutamente stazionarie quando

¹⁶⁸ Dettman e Cohen 2000 e 2001, Castiglione, Falcioni, Lesne e Vulpiani 2008 (capitolo 6).

¹⁶⁹ Grad 1967, p. 57.

l'entropia del sistema ha raggiunto il suo massimo, possono in realtà fluttuare assumendo valori diversi dai loro valori medi in diverse parti (pur sempre macroscopiche) del sistema totale.

Se infatti consideriamo un tale sistema macroscopico in equilibrio, che possiamo ritenere formato da sottosistemi più piccoli ma comunque contenenti numeri di molecole vicini al numero di Avogadro ($\approx 10^{23}$), e per il quale l'entropia ha il suo valore massimo, le variabili termodinamiche coniugate presentano fluttuazioni che sono tra loro correlate in un modo che riproduce formalmente le relazioni di Heisenberg della MQ, con la sola differenza che in esse la costante di Planck è sostituita dalla costante di Boltzmann, avente le dimensioni fisiche di un'entropia.

In particolare, per le coppie di variabili $(E, 1/T)$ e $(V, P/T)$, nell'ambito della teoria delle fluttuazioni di Landau e Lifschitz¹⁷⁰, che descrive un sistema in contatto con un termostato grande, ma finito, si ottengono le relazioni

$$\Delta E \Delta(1/T) \approx k, \quad \Delta V \Delta(P/T) \approx k, \quad [46]$$

che d'ora in poi, per brevità, chiamerò *relazioni di Landau*. La derivazione classica di queste relazioni si basa sull'inversione, utilizzata per primo da Einstein¹⁷¹ per il calcolo delle fluttuazioni, dell'equazione di Boltzmann $S = k \ln W$, che può essere riscritta nella forma $W \propto e^{S/k}$. Se all'equilibrio il sistema possiede un'entropia S_0 e una probabilità termodinamica W_0 , in corrispondenza di una fluttuazione la sua entropia scenderà al valore $S < S_0$, avente probabilità termodinamica $W < W_0$. Ma queste variazioni implicano fluttuazioni nelle variabili estensive E e V da cui dipende l'entropia. Queste ultime, a loro volta, risulteranno associate a fluttuazioni delle variabili termodinamiche coniugate $1/T$ e P/T , nei termini indicati dalle relazioni [46].

Una forma più generale delle stesse relazioni,

$$\Delta E \Delta(1/T) \geq k, \quad \Delta V \Delta(P/T) \geq k, \quad [47]$$

è stata ottenuta da Schlögl¹⁷², superando anche alcune limitazioni insite nella deduzione originaria di Landau, che vale solo nell'approssimazione gaussiana e se si invocano condizioni sulla stabilità dell'equilibrio che non sussistono in tutti i casi.

È evidente che le [46] e [47] mostrano una notevole analogia formale con le relazioni di

¹⁷⁰ Landau e Lifschitz 1959 (prima edizione inglese).

¹⁷¹ Einstein 1904 e 1905.

¹⁷² Schlögl 1988.

indeterminazione di Heisenberg. Di tale analogia, e della sua effettiva portata, si parlerà nel paragrafo 6.2. Nello stesso paragrafo verranno discusse le varie interpretazioni proposte per le relazioni di Landau e della possibilità di inquadrarle in uno schema fondato sull'idea di complementarità.

5.5 – L'invarianza adiabatica dell'entropia di volume

Il risultato ottenuto da Boltzmann nel 1866, di cui si è parlato nel paragrafo 4.1, si riferisce a un sistema fisico molto particolare: un gas che compie un moto periodico e riprende, dopo un tempo τ , il proprio stato iniziale. La peculiarità di questo caso risiede nel fatto che, pur descrivendo un sistema con molti componenti microscopici, e quindi con molti gradi di libertà, ammette un solo invariante adiabatico $2\bar{T}\tau$. Esso è dunque un sistema multiperiodico totalmente degenere ed equivale, per questa sua caratteristica, ad un sistema con un solo grado di libertà, quale potrebbe essere una singola particella che compie un moto periodico, avanti e indietro, tra due estremi fissati su una linea e possiede, come unico invariante adiabatico, l'integrale d'azione $J = \oint pdq$. È infatti

molto facile provare che in questo caso vale la relazione $\oint pdq = \int_0^\tau 2Tdt = 2\bar{T}\tau$.

In MC, per quest'ultimo sistema unidimensionale si può associare all'azione un'entropia attraverso la formula

$$S = k \ln \oint pdq, \quad [48]$$

dove q e p sono ovviamente le coordinate canoniche.

La [48] è quindi, per questo caso particolare, l'equivalente dell'equazione [38] dedotta da Boltzmann nel 1866 per l'entropia di un gas.

Un'illustrazione elementare di come si possa stabilire una diretta corrispondenza tra l'invarianza adiabatica dell'entropia in TC e quella dell'azione in MC per un sistema che compie un moto multiperiodico è stata presentata da Bellan¹⁷³, il quale ha mostrato

¹⁷³ Bellan 2004.

che la condizione che caratterizza le trasformazioni adiabatiche nei gas ideali può essere ricavata come effetto macroscopico del moto e delle collisioni delle molecole contro le pareti del contenitore. Quando tale moto può essere considerato periodico esso conserva l'azione a livello microscopico e l'entropia a livello macroscopico. La sola richiesta essenziale per lo stabilimento della corrispondenza è quella che richiede l'elasticità delle collisioni. Essa corrisponde, a livello macroscopico, alla richiesta di isolamento termico del gas che contraddistingue le trasformazioni adiabatiche in termodinamica. L'analogia "adiabatica" tra azione ed entropia sembra quindi essere, sia pur limitatamente al caso di moti dinamici periodici e di trasformazioni termodinamiche reversibili, un elemento fondamentale della relazione tra MC e TC.

Quando si vuole rappresentare nello spazio delle fasi (q,p) il moto unidimensionale della particella oscillante si ottiene una linea chiusa, formata dai punti corrispondenti all'energia E (ovvero, in questo caso, l'energia cinetica T) posseduta dalla particella stessa in ogni istante del suo moto periodico.

Dato che, nell'arco di un periodo τ , la particella attraversa tutti (e soli) i punti dello spazio delle fasi aventi energia E , si dice che essa costituisce un esempio di sistema ergodico. Si ha infatti ergodicità quando un sistema isolato, avente quindi energia costante, con il passare del tempo, attraversa tutti i punti del suo spazio delle fasi aventi il valore dato dell'energia. Nel caso dei moti periodici l'ergodicità si verifica solo quando il sistema possiede un unico grado di libertà.

La linea chiusa formata nello spazio delle fasi (q,p) dai punti con energia E racchiude una superficie, la cui area corrisponde all'integrale d'azione $J = \oint pdq = \iint dpdq$. In pratica, tale area viene a contenere tutti i punti dello spazio (q,p) aventi energia minore o uguale di quella che caratterizza il moto periodico del sistema.

Riassumendo, la particella appena descritta risulta dunque essere un sistema monociclico (perché caratterizzato da un unico moto periodico) ed ergodico. Tale sistema ci suggerisce un'immediata interpretazione meccanica dell'entropia come una quantità legata proprio all'ampiezza della regione dello spazio delle fasi del sistema formata dai punti con energia minore o uguale di quella che caratterizza il suo stato.

Se ora vogliamo ottenere un equivalente (o perlomeno un analogo) meccanico dell'entropia per un sistema a molti componenti, dobbiamo trovare un modo per generalizzare il risultato appena descritto a macrosistemi che non siano del tutto eccezionali come il gas considerato da Boltzmann nel 1866.

Fu lo stesso Boltzmann a indicare la strada di una possibile soluzione, avanzando l'ipotesi che i sistemi a molti componenti godano anch'essi della stessa proprietà di ergodicità che si può attribuire al sistema unidimensionale. Ora si sa che, nella forma datale inizialmente da Boltzmann¹⁷⁴, tale ipotesi non può valere per sistemi con più di un grado di libertà¹⁷⁵, e nel corso del tempo ne sono state introdotte altre, più deboli rispetto a quella originaria, nella speranza che fossero verificate dai sistemi macroscopici ordinari, ma comunque sufficienti per stabilire questa generalizzazione. Ciò avrebbe fornito, tra l'altro, anche un fondamento dinamico all'uso dell'insieme microcanonico¹⁷⁶.

Gli sviluppi successivi hanno permesso di chiarire, almeno in parte, la situazione.

Come sappiamo, un macrosistema isolato con $f=3N$ gradi di libertà ed energia E_0 può essere associato a uno spazio delle fasi $6N$ -dimensionale. Il suo stato è descritto in tale spazio da un punto che si muove sulla ipersuperficie (avente dimensione $6N - 1$) formata dai punti per i quali vale per l'energia la condizione $E=E_0$. Tale ipersuperficie (che abbiamo già indicato con Ω) racchiude a sua volta un ipervolume (indicato con Φ) comprendente tutti gli stati aventi energia minore o uguale di E_0 .

Dato che nel caso unidimensionale si è trovato che l'analogo meccanico dell'entropia è dato dal logaritmo dell'area racchiusa dalla traiettoria ad energia costante percorsa nello spazio delle fasi, è evidente che il candidato ideale per una generalizzazione dell'equazione [48] a un sistema con f gradi di libertà è costituito dall'entropia di volume definita dall'equazione [9] nel paragrafo 1.7. La quantità $\Phi(E,V) = \int_{H(q,p) \leq E} \dots \int dq_1 dp_1 \dots dq_f dp_f$ che vi compare rappresenta infatti l'ipervolume dello spazio delle fasi racchiuso dall'ipersuperficie di energia E , ed è l'equivalente dell'integrale d'azione J che compare nella [48].

¹⁷⁴ Boltzmann 1868.

¹⁷⁵ Rosenthal 1913, Plancherel 1913.

¹⁷⁶ Ehrenfest e Ehrenfest-Afanassieva 1912, Birkhoff 1931, Khinchin 1949, Vranas 1998.

A rendere più forte la corrispondenza vi è il fatto che, nel 1910, Paul Hertz¹⁷⁷ ha dimostrato che, nel caso di un sistema ergodico, Φ (al pari di J nel caso unidimensionale) è un invariante adiabatico.

La dimostrazione di Hertz precedette di pochi anni la prova che non esistono sistemi ergodici nel senso di Boltzmann. Ciò potrebbe indurre quindi ad abbandonare questo filone ritenendolo sterile. Vi sono però alcuni recenti risultati che autorizzano a considerare ancora valida la corrispondenza tra J e Φ .

Questo punto è stato recentemente illustrato da Campisi¹⁷⁸ analizzando le proprietà di un generico sistema di N particelle aventi energia cinetica totale K_N e interagenti tramite un potenziale φ_N . Se si indicano per brevità con (q,p) l'insieme delle coordinate canoniche $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ di tutte le particelle e con V il volume occupato dal sistema, l'energia totale è data da

$$E_N(q,p,V) = K_N(p) + \varphi_N(q,V). \quad [49]$$

Il sistema può quindi essere associato ad un insieme microcanonico di energia E_N con $\rho = \text{costante}$ sul sottile strato di energia compresa tra E_N e $E_N + \Delta E_N$ (si veda il paragrafo 1.7).

Se il sistema fosse ergodico nel senso boltzmanniano, allora per ciascuna funzione

$F(q,p)$ delle q e delle p , la media temporale $\langle F \rangle_t = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau F dt$ e la media microcanonica

$\langle f \rangle_{mc} = \int \rho F d\Gamma$ dovrebbero essere uguali tra loro. Campisi mostra che una richiesta così forte, che certamente non può essere soddisfatta, è tuttavia eccessiva.

Definendo da un punto di vista dinamico la temperatura $T(E,V)$ e la pressione $P(E,V)$ nel modo seguente:

$$T(E,V) = \frac{2}{3Nk} \langle K_N \rangle \quad P(E,V) = - \left\langle \frac{\partial \varphi_N}{\partial V} \right\rangle \quad [50]$$

ci si può chiedere se esista una funzione $S(E,V)$, che potrebbe rappresentare l'analogo meccanico dell'entropia, soddisfacente la relazione fondamentale [3]:

$$dS = \frac{dE + PdV}{T} . \quad [3]$$

¹⁷⁷ Hertz 1910. Si veda anche Münster 1969, p. 50 e Toda, Kubo e Saitô 1992, p. 41.

¹⁷⁸ Campisi 2010. Considerazioni non molto diverse si trovano in Cardin e Favretti 2004.

La risposta è affermativa, e si ottiene:

$$S(E,V) = k \ln \Phi_N, \quad [51]$$

dove Φ_N è l'invariante adiabatico rappresentante il volume dello spazio delle fasi racchiuso dall'ipersuperficie di energia E_N , a condizione che le medie temporali di K e φ calcolate per un singolo sistema siano uguali alle corrispondenti medie microcanoniche. Le definizioni [50], limitandosi a porre condizioni solo su due quantità macroscopiche e non su tutte, sono una richiesta di ergodicità debole che può essere più facilmente soddisfatta da sistemi macroscopici reali.¹⁷⁹

Riassumendo: lo studio di un sistema periodico unidimensionale porta a individuare un esatto equivalente meccanico dell'equazione fondamentale della termodinamica $dE = TdS - PdV$, valida per le trasformazioni reversibili, a patto di definire l'entropia per mezzo dell'invariante adiabatico J . Nel caso di un sistema a molti gradi di libertà e debolmente ergodico l'entropia può essere definita attraverso l'invariante adiabatico Φ , che rappresenta la generalizzazione di J . Se tale condizione di ergodicità debole avesse validità generale si avrebbe una perfetta traduzione meccanica della termodinamica, limitatamente ai processi reversibili, per i quali vale l'uguaglianza $\delta Q = TdS$.

Resterebbe comunque da risolvere il problema delle trasformazioni irreversibili, e su questo punto sarà interessante analizzare un lavoro di Leff¹⁸⁰, il quale ha ricavato una lunga serie di analogie tra il comportamento meccanico di un gas composto da una sola particella in moto periodico unidimensionale e le equazioni della termodinamica dei processi reversibili. I suoi risultati, di cui si parlerà più diffusamente nella Terza Parte, mettono in luce una volta di più quanto sia stretta la relazione tra azione ed entropia e come sia necessario, per inquadrare i processi irreversibili, fare ricorso a ipotesi statistiche che sfuggono alla pura deduzione meccanica.

¹⁷⁹ La letteratura sull'ipotesi ergodica e sull'esistenza di sistemi ergodici (in senso debole) è molto vasta. Trattazioni del problema ergodico si trovano per esempio in Sklar 1993 e Uffink 2007.

¹⁸⁰ Leff 1995.

6 – Analogie formali e schemi di corrispondenza (2)

6.1 – La relazione TC-TS

Come si è ribadito più volte, il punto essenziale su cui si fonda la relazione tra termodinamica classica e statistica risiede nell'impiego, da parte di quest'ultima, di un'ipotesi sulla struttura atomica discreta dei sistemi macroscopici.

La TC non contiene al suo interno alcuna ipotesi sulla costituzione interna dei sistemi di cui tratta e fornisce una descrizione dei fenomeni termodinamici totalmente autonoma, riferita a un livello fenomenologico. Le sue analogie formali con la meccanica classica possono gettare qualche luce sulle strutture concettuali che utilizziamo per descrivere i fenomeni naturali, ma sono pur sempre semplici analogie formali.

L'ipotesi atomica, una volta introdotta come idea fondamentale per la comprensione della struttura microscopica, permette invece di stabilire un collegamento diretto sul piano fisico tra gli *oggetti* descritti dalle due teorie, ma porta al tempo stesso a rivedere in senso probabilistico certe affermazioni a cui, nella TC, viene dato un carattere assoluto. È da questo tentativo di stabilire un ponte a livello fisico tra i mondi della meccanica e della termodinamica che nasce la TS.

Come si è già in parte visto discutendo il significato del teorema H e della teoria delle fluttuazioni, i concetti di cui tratta la TS sono in diretta corrispondenza con quelli della TC, ma ne rappresentano anche una generalizzazione razionale: l'entropia della termodinamica classica aumenta o resta tutt'al più costante senza possibilità di eccezione; la temperatura è definita solo per un sistema in equilibrio e assume un unico valore, uguale per tutti i suoi sottosistemi. In TS, la tendenza all'aumento dell'entropia è solo probabile (per quanto tale probabilità equivalga nella pratica a una pressoché completa certezza), mentre la temperatura può fluttuare nelle varie parti del sistema allontanandosi (per quanto di poco) dal suo valore medio.

Se ci si vuole riferire ai concetti termodinamici in modo rigido, negando che essi possano essere in alcun modo generalizzati per trattare situazioni di non equilibrio, oppure affermando che il concetto stesso di equilibrio termodinamico debba essere considerato solo nella sua accezione “deterministica” macroscopica, allora si deve considerare la TC come una teoria chiusa in sé stessa, priva di qualsiasi relazione con altre teorie che tentano di descrivere in modo diverso gli stessi fenomeni. Un simile approccio, per quanto legittimo, è criticabile per almeno due motivi: sia perché impedisce di cogliere il senso più profondo della descrizione dei fenomeni e di comprendere il carattere storico, evolutivo della conoscenza scientifica, sia perché assume come riferimento fondamentale una teoria che adesso riconosciamo come approssimata, come valida entro certi limiti a livello pratico e a livello concettuale.¹⁸¹

Se invece le affermazioni assolute della TC vengono reinterpretate in senso statistico dalla TS, sulla base dell’ipotesi che i sistemi termodinamici sono composti da un numero di molecole enorme ma finito, allora la relazione TC-TS deve essere esprimibile per mezzo di un *principio di corrispondenza* legato, in qualche modo, al limite in cui il numero di molecole N viene fatto crescere all’infinito. È in tale condizione, infatti, che le affermazioni aventi un carattere probabilistico tipiche della TS assumono sempre più un valore di necessità che esclude ogni forma di eccezione, come richiesto dalla TC, e che, al tempo stesso, si perde ogni riferimento alla struttura discreta della materia.

Vi sono due modi per mostrare che, effettivamente, un’opportuna definizione del limite $N \rightarrow \infty$ consente di chiarire la relazione TC-TS. Il primo di essi, che coinvolge il teorema H e l’equazione di Boltzmann che è alla base della sua deduzione, porta all’introduzione di quello che viene indicato con il nome di *limite di Boltzmann-Grad*. Il secondo, che coinvolge più direttamente le relazioni [46] e si può analizzare con riferimento a semplici sistemi termodinamici, rientra nell’ambito delle ricerche sul *limite termodinamico*.

Il limite di Boltzmann-Grad – Alla diffusione delle idee di Boltzmann dopo la sua morte, avvenuta nel 1906, contribuì notevolmente l’articolo scritto per l’*Encyklopädie*

¹⁸¹ Callender 2001.

der Mathematischen Wissenschaften da Paul e Tatiana Ehrenfest nel 1912¹⁸². Gli Ehrenfest, già allievi di Boltzmann all'Università di Vienna, diedero un puntuale resoconto del dibattito sui fondamenti concettuali dell'approccio statistico alla meccanica, cercando di dissipare i dubbi sul teorema H che ancora agitavano la comunità scientifica in gran parte a causa della difficoltà che i testi boltzmanniani ponevano persino agli esperti del problema. È piuttosto stupefacente rendersi conto di quanto poco i più eminenti colleghi di Boltzmann sapessero dell'effettivo contenuto di molti suoi lavori. La sua scrittura tortuosa e a tratti ambigua aveva fatto molte vittime, primo fra tutti Maxwell, e anche Planck impiegò parecchi anni per comprendere pienamente la portata dell'approccio boltzmanniano, salvo poi farne la base per la sua deduzione della legge del corpo nero. È notevole il fatto che, ancora al volgere del nuovo secolo, uno scienziato della levatura di Poincaré non abbia mai citato Boltzmann nei suoi interventi sulla teoria cinetica, sul ruolo della probabilità in fisica e sul rapporto tra meccanica e termodinamica.¹⁸³

Il problema dell'irreversibilità ha comunque continuato a svolgere un ruolo centrale e, tra gli studi successivi che hanno costituito un ulteriore sviluppo dell'approccio boltzmanniano, ve ne sono alcuni particolarmente significativi, che hanno portato ulteriori argomenti a favore di quanto Boltzmann aveva, a volte in modo nebuloso, sostenuto decenni prima.

Come si è già detto, la deduzione del teorema H è centrata sulla *Stosszahlansatz*, un'ipotesi la cui validità limitata impedisce una diretta deduzione della macroirreversibilità dalle equazioni della dinamica. Essa si può ritenere tuttavia "praticamente" vera nella stragrande maggioranza dei casi, dato l'alto numero N di molecole da cui sono composti i sistemi termodinamici. È lecito allora aspettarsi che tale ipotesi sulle collisioni risulti sempre più vera considerando il limite $N \rightarrow \infty$ in presenza di opportune condizioni accessorie.

Muovendosi in questa direzione Harold Grad¹⁸⁴ ha analizzato le proprietà di un gas formato da N molecole di massa m e raggio r , nel caso limite (poi denominato di Boltzmann-Grad) in cui:

¹⁸² Ehrenfest e Ehrenfest-Afanassieva 1912.

¹⁸³ Si veda per esempio Poincaré 1889, 1899 e 1902.

¹⁸⁴ Grad 1949, Grad 1958.

- N tende all'infinito
- m tende a zero, ma in modo tale che la massa totale $M=mN$ del gas rimanga costante
- r tende a zero, ma in modo tale che:
 - la quantità Nr^2 , che è direttamente proporzionale al libero cammino medio delle molecole, rimanga costante
 - la quantità Nr^3 , che è direttamente proporzionale al volume effettivamente occupato dalle molecole (il loro covolume), tenda a zero

Tutte le altre quantità macroscopiche del gas (temperatura, pressione, volume...) sono considerate costanti e, nel limite suddetto, deve essere verificata l'equazione di stato dei gas ideali $pV=NkT$.

In presenza di tali condizioni il gas diventa sempre più rarefatto, mentre l'effetto complessivo delle collisioni, che nell'approccio di Boltzmann sono le responsabili della tendenza verso l'equilibrio, rimane inalterato. L'equazione da cui Boltzmann deduce il teorema H contiene infatti un termine r^2/m che rimane a sua volta costante nel limite analizzato da Grad.

È stato dimostrato da Lanford¹⁸⁵ che, in tale caso limite, almeno per un breve intervallo di tempo finito, la *Stosszahlansatz* di Boltzmann tende a diventare valida per tutte le configurazioni del sistema e la percentuale di stati che non la verificano tende a zero.

In altre parole, gli stati non-uniformi di Boltzmann che impediscono la deduzione diretta dell'irreversibilità macroscopica dalle leggi dinamiche diventano sempre più rari ed eccezionali al crescere del numero di molecole e al rarefarsi del gas.

Il limite termodinamico – Con questo termine in genere si intende una procedura che consente di ottenere i risultati della TC a partire dalle formule della TS supponendo di mandare all'infinito il numero di molecole e il volume di un sistema macroscopico, mantenendo però costante la sua densità:

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad N/V = \text{costante.} \quad [52]$$

Mentre la massa delle singole molecole m rimane immutata, la massa totale del sistema $M=Nm$ tende a sua volta all'infinito.

¹⁸⁵ Lanford 1975 e 1981. Si veda anche Castiglione, Falcioni, Lesne e Vulpiani 2008, cap. 5 e Gallavotti 1997, cap. V.

In pratica tale limite consiste nel considerare un sistema in cui le grandezze intensive (pressione, temperatura) hanno un valore fissato e quelle estensive (energia interna, volume, ecc.) crescono illimitatamente. Le proprietà che caratterizzano l'equilibrio termodinamico rimangono così inalterate, mentre la divergenza di N ha ovviamente l'effetto di eliminare le "anomalie" statistiche nel comportamento, riducendo progressivamente i fenomeni di fluttuazione.

È evidente che in tale limite l'equazione dei gas ideali è perfettamente soddisfatta, in quanto P , T e k sono costanti, così come lo è la quantità N/V .

Una procedura per molti aspetti equivalente, ma concettualmente più stimolante, consiste nel mantenere fissate le proprietà estensive ed intensive, operando sul numero e sulle dimensioni delle molecole attraverso l'imposizione delle seguenti condizioni¹⁸⁶:

$$N \rightarrow \infty, \quad k \rightarrow 0, \quad Nk = \text{costante.} \quad [53]$$

In questo caso la massa totale del sistema $M = Nm$ è costante e deve quindi tendere a zero la massa m delle singole molecole.

In pratica, secondo questa definizione alternativa tutte le variabili termodinamiche pure, sia quelle estensive, sia quelle intensive, rimangono costanti, mentre si opera sulla struttura granulare della materia.

Anche nel limite [53] l'equazione di stato dei gas ideali è perfettamente rispettata: infatti, in tal caso, P , V , T sono costanti come lo è anche il prodotto Nk .

Questa seconda procedura, che può apparire "innaturale" perché opera sul valore della costante di Boltzmann, ha in realtà un significato più chiaro a livello metateorico di quella descritta dalla [52]. Essa rivela più direttamente il vero ruolo dell'ipotesi atomica nella relazione tra TC e TS. Del resto, anche nello studio della relazione MC-MQ o di quella tra meccanica classica e meccanica relativistica, procedure analoghe si utilizzano imponendo le condizioni $h \rightarrow 0$ sulla costante di Planck e $c \rightarrow \infty$ sulla velocità della luce nel vuoto.

Ma così come il limite $h \rightarrow 0$ (anche con l'aggiunta della condizione $n \rightarrow \infty$ sui numeri quantici) non è sufficiente a illustrare la complessità del rapporto tra MC e MQ, allo stesso modo non si vuole qui pretendere che il limite $k \rightarrow 0$ (integrato dalla condizione

¹⁸⁶ Neri 1987; Compagner 1989.

$N \rightarrow \infty$ sul numero di molecole) espliciti in modo esauriente la relazione TC-TS. Tali condizioni forniscono tuttavia un elemento rilevante delle relazioni interteoriche che si vogliono esaminare.

Per quanto non esaustive, le condizioni sulle costanti h e k dicono qualcosa di non banale sulle relazioni MC-MQ e TC-TS. E, per il fatto di presentare notevoli analogie, diventano un interessante oggetto di indagine.

Infatti non si può fare a meno di notare che le condizioni limite imposte sulla costante di Planck in MQ e sulla costante di Boltzmann in TS portano alla progressiva riduzione delle limitazioni imposte sulle variabili dinamiche e, rispettivamente, termodinamiche, dalle relazioni di indeterminazione di Heisenberg e di Landau. Le indeterminazioni quantistiche e le fluttuazioni termodinamiche tendono infatti a diventare sempre più trascurabili in quanto, per $h \rightarrow 0$, si ha che $\Delta q \Delta p \rightarrow 0$ e $\Delta E \Delta t \rightarrow 0$, così come, per $k \rightarrow 0$, si ottiene che $\Delta E \Delta(1/T) \rightarrow 0$ e $\Delta V \Delta(P/T) \rightarrow 0$.

Confronto tra i due limiti – Il limite di Grad e quello termodinamico espresso dalle condizioni [53] devono essere accuratamente confrontati. Entrambi impongono $N \rightarrow \infty$ e $k \rightarrow 0$ garantendo quindi la validità dell'equazione di stato dei gas ideali. Occorre tuttavia valutare tutte le implicazioni che da essi derivano per la geometria microscopica dei sistemi. Dato che tutte le quantità macroscopiche (salvo N) devono restare invariate, anche la massa delle molecole deve tendere a zero: $M = Nm$, con $m \rightarrow 0$. Se si indica con r il raggio delle molecole, ci si deve aspettare che anch'esso si riduca ($r \rightarrow 0$), ma ciò può avvenire in modi diversi: si può cioè richiedere che valga $Nr^2 = \text{costante}$, oppure che valga $Nr^3 = \text{costante}$. Nel primo caso, che è quello esplicitamente richiesto da Grad per mantenere invariata la sezione d'urto e quindi gli effetti complessivi delle collisioni, il gas diventa sempre più rarefatto (perché il covolume, proporzionale a Nr^3 , tende a zero) e quindi sempre più vicino a un gas ideale, per il quale il covolume è nullo. Nel secondo caso, il covolume resta invariato e la quantità Nr^2 diverge, facendo divergere l'effetto delle collisioni.

Se indichiamo con $v (=4\pi r^3/3)$ il volume di una singola molecola e con m la sua massa, la densità di ciascuna molecola è uguale a $\delta = m/v$, mentre il covolume del gas risulta uguale a Nv . Nel limite di Grad si ha che $Nv \rightarrow 0$, mentre $\delta = m/v = Nm/Nv \rightarrow \infty$. Le

molecole diventano aggregati sempre più densi di materia. Ciò è perfettamente coerente con il fatto che le molecole divengono puntiformi e, di conseguenza, la loro densità diverge.

D'altra parte, la scelta di Compagner (covolume costante), oltre a porre problemi di coerenza in relazione al fenomeno delle collisioni molecolari, non porta ad attribuire una struttura veramente continua del sistema.

Le condizioni [53], integrate dalle richieste di Grad sulla costanza di Nr^2 , sembrano dunque descrivere meglio molti aspetti della relazione TC-TS.

6.2 – La relazione MQ-TS

Abbiamo già visto nel paragrafo 4.2 come, nella interpretazione di Bohr, le relazioni di Heisenberg si debbano considerare un'espressione quantitativa della relazione di complementarità caratteristica della MQ. Le corrispondenze appena illustrate tra il limite classico e il limite termodinamico opportunamente ridefinito suggeriscono l'estensione dello schema della complementarità anche nell'ambito della TS.

A questo proposito è interessante scoprire che circa un quarto di secolo prima che Landau deducesse le relazioni di indeterminazione termodinamiche, Bohr aveva già presentato un'interpretazione in termini di complementarità della relazione tra la descrizione macroscopica irreversibile e quella microscopica reversibile, sviluppando un parallelo con la situazione che si presenta in MQ. Presentando la propria concezione della teoria quantistica nel 1932 scriveva:

Nonostante la situazione essenzialmente nuova creata dalla scoperta del quanto d'azione, il comportamento caratteristico con cui abbiamo a che fare non è nuovo per la teoria atomica. Un tipico esempio è fornito dalla teoria statistica del calore, secondo la quale il vero concetto di temperatura si trova in una relazione di reciproca esclusione con la dettagliata descrizione del comportamento degli atomi nei corpi considerati. È proprio questo punto [...] che consente di risolvere l'apparente contraddizione fra la legge dell'aumento dell'entropia e la generale reversibilità dei processi meccanici individuali che sono coinvolti

nell'interpretazione di Boltzmann dell'entropia in termini di probabilità. Infatti, l'irreversibilità termodinamica esibita dal livellamento delle temperature non implica che un'inversione del corso degli eventi è impossibile, ma che la predizione di una tale inversione non può essere parte di una descrizione che coinvolge la conoscenza della temperatura dei vari corpi.¹⁸⁷

Queste considerazioni sono state riprese da Leon Rosenfeld sia prima che dopo l'introduzione della teoria delle fluttuazioni di Landau¹⁸⁸:

L'analisi dell'irreversibilità macroscopica sulla base del teorema H ha risolto l'apparente contraddizione tra questo tipo di comportamento e la reversibilità delle sottostanti leggi dinamiche dell'evoluzione temporale introducendo un elemento statistico nel passaggio dalla descrizione atomistica a quella macroscopica: In questa maniera, i due modi di descrizione – dinamico e statistico – vengono incorporati in uno schema sintetico come due aspetti complementari del comportamento di grandi insiemi di atomi.¹⁸⁹

Al di là delle evidenti analogie, la credibilità di una simile interpretazione della relazione tra le descrizioni dinamica e statistica verte essenzialmente su un punto, che Rosenfeld mette chiaramente in evidenza:

A dispetto dell'ampio parallelismo tra le situazioni complementari in termodinamica statistica e nella teoria quantistica, le persone sono spesso riluttanti ad ammettere che i due casi sono egualmente fondamentali: mentre nella teoria quantistica siamo chiaramente di fronte all'inevitabile necessità di usare due insiemi complementari di concetti per ottenere un'esauriente illustrazione dell'esperienza, sembra che in termodinamica la descrizione dinamica, applicata ai sistemi di atomi che costituiscono i corpi sotto investigazione, sia sufficiente in tutti i casi a rendere conto dei fenomeni osservati: le quantità propriamente termodinamiche non sarebbero altro che utili accessori, derivati con procedure statistiche a partire dalle quantità dinamiche [...]

¹⁸⁷ Bohr 1932. Il passo citato è a p. 376.

¹⁸⁸ Rosenfeld 1955 e 1962.

¹⁸⁹ Rosenfeld, 1962. Il passo citato è a p. 5.

Il punto debole di una simile argomentazione è che essa non tiene sufficientemente conto dei particolari problemi epistemologici derivanti dal fatto che tutta la nostra conoscenza sulla struttura atomica della materia e sul comportamento dei sistemi atomici è derivata da osservazioni macroscopiche e può essere formulata solo in termini di concetti che si riferiscono a tali osservazioni.¹⁹⁰

E prosegue:

I concetti della termodinamica sono stati costruiti, storicamente, per descrivere una situazione definita, caratterizzata da un certo tipo di osservazioni macroscopiche: come diceva Clausius, essi “non riguardano ciò che il calore può fare con l’aiuto di demoni, ma ciò che può fare di per sé”. Il modo dinamico di descrizione si applica a fenomeni definiti da altre condizioni di osservazione macroscopica, che sono in relazione di reciproca esclusione, o complementarità, rispetto a quelle della termodinamica. *Si tratta di una relazione perfettamente oggettiva*, che riflette diversi modi di comportamento, in presenza di diverse condizioni esterne, di sistemi composti da un grande numero di costituenti atomici.¹⁹¹

Come nel caso della complementarità della MQ, anche quella della TS va letta, secondo Bohr e Rosenfeld, su più livelli: essa è una complementarità tra macroscopico e microscopico, ma anche una complementarità tra concetti termodinamici (energia, temperatura) definibili operativamente attraverso procedure che si escludono a vicenda. Sulla prima chiave di lettura Mandelbrot¹⁹² non sarebbe d’accordo. Egli, come si è già accennato, vede le relazioni di Landau all’interno di una concezione generalizzata della TC nella quale, reinterprestando le grandezze termodinamiche in senso statistico come variabili casuali, si potrebbero descrivere anche i fenomeni di fluttuazione senza alcun ricorso ad ipotesi sulla struttura discreta della materia. Le relazioni di Landau in TS, così come quelle di Heisenberg della MQ, sarebbero per Mandelbrot l’espressione del fatto che la TS, come la MQ, non ammette variabili nascoste (che in tal caso sarebbero rappresentate proprio dalle variabili dinamiche).

¹⁹⁰ Rosenfeld 1962, p. 8.

¹⁹¹ Rosenfeld 1962, pp. 8-9. Il corsivo è mio. La citazione di Clausius si trova in Clausius 1879, vol. 2, p. 316.

¹⁹² Mandelbrot 1956. L’interpretazione delle relazioni di Landau ha attratto l’attenzione di molti altri autori, per esempio: Stephenson 1983, Gilmore 1985.

A parte il fatto che non è la presenza delle relazioni di indeterminazione di Heisenberg ad escludere le variabili nascoste dalla MQ¹⁹³, sembra tuttavia di poter dire che questa interpretazione ha il suo punto debole nella fondamentale presenza della costante di Boltzmann, il cui significato è intrinsecamente connesso all'accettazione di una ipotesi atomistica: k è infatti il rapporto tra la costante (macroscopica) dei gas R e il numero di Avogadro, ovvero il numero di molecole contenute in una unità di sostanza. In altre parole, sembra difficile sostenere che le relazioni di Landau possano essere indipendenti dalla struttura microscopica dei sistemi termodinamici. Al contrario, esse trovano il loro fondamento nella simultanea presenza al loro interno di elementi macroscopici e microscopici.

D'altra parte, l'insistenza di Bohr e Rosenfeld sulla complementarità energia-temperatura, da leggersi come una complementarità isolamento-interazione, incontra a sua volta delle difficoltà. Questa seconda chiave di lettura è sicuramente influenzata dalla teoria degli insiemi di Gibbs, nella quale l'insieme microcanonico e quello canonico sono per l'appunto definiti come descrizioni, rispettivamente, di un sistema isolato e di un sistema in interazione con un termostato infinito. Tuttavia, nella teoria di Gibbs le fluttuazioni dell'energia (nell'insieme canonico) e della temperatura (in quello microcanonico) non sono infinite come ci si dovrebbe aspettare se esse dovessero soddisfare le relazioni di Landau. La costruzione di un'esauriente interpolazione tra i due tipi di insiemi è tutt'altro che banale e pone seri problemi interpretativi e le difficoltà che si incontrano portano a ritenere piuttosto problematica la possibilità di interpretare le relazioni di Landau in termini di complementarità microcanonico-canonico.¹⁹⁴

Un'altra possibile interpretazione delle relazioni [46] e [47], che si vuole in questa sede avanzare, può essere invece fondata sulle proprietà dello stato di equilibrio, opportunamente ridefinito in senso statistico. Può sembrare che questa visione del problema ricalchi quella di Mandelbrot, ma in essa la presenza della costante di Boltzmann, con il suo intrinseco carattere microscopico, anziché essere rimossa è posta

¹⁹³ Come sottolineato da Uffink e van Lith 1999, occorre a questo proposito una richiesta più restrittiva, espressa in MQ dal teorema di Kochen e Specker.

¹⁹⁴ Uffink e van Lith 1999.

in primo piano.

Per chiarire questo punto può essere utile considerare una semplice applicazione della formula di Boltzmann per il calcolo della probabilità termodinamica. Anziché utilizzare il modello degli Ehrenfest, che darebbe luogo a situazioni eccessivamente banali, consideriamo un insieme di $N=10$ palline che possono essere distribuite in 3 scatole A , B e C . In base all'eq. [6], la probabilità termodinamica del macrostato che contiene N_A palline in A , N_B palline in B e N_C palline in C è uguale a

$$W_{(N_A, N_B, N_C)} = \frac{N!}{N_A! N_B! N_C!}$$

In questo caso non si ha un singolo macrostato più probabile, bensì 3: quelli per i quali (N_A, N_B, N_C) corrispondono alle terne $(4,3,3)$, $(3,4,3)$ e $(3,3,4)$. La probabilità termodinamica W di ciascuno è uguale a 4200, a cui corrisponde (ponendo per semplicità la costante di Boltzmann $k=1$) un'entropia $S \approx 8,343$. Quando si presenta una molteplicità di stati equivalenti rispetto a qualche proprietà fisica si parla di stati *degeneri*. Quindi, quando una scatola qualsiasi contiene 4 palline e le altre due ne contengono 3 si può dire che la degenerazione del macrostato è uguale a 3. Il totale delle probabilità termodinamiche di questi stati è uguale a $4200 \times 3 = 12600$.

Consideriamo ora i macrostati in cui si hanno 5 palline in una scatola, 3 in un'altra e 2 nell'ultima. In tal caso la degenerazione è uguale a 6, perché i casi possibili sono: $(5,3,2)$, $(5,2,3)$, $(3,5,2)$, $(3,2,5)$, $(2,5,3)$, $(2,3,5)$. Ciascun macrostato ha probabilità termodinamica $W=2520$ (con entropia $S \approx 7,832$), ma tenendo conto della degenerazione il totale delle loro probabilità termodinamiche è uguale a $2520 \times 6 = 15120 > 12600$.

Questo risultato implica che il sistema ha maggiori probabilità di trovarsi in un generico macrostato in cui si hanno 5 palline in una scatola, 3 in un'altra e 2 nell'ultima, anziché in quello di massima entropia e massima uniformità, in cui si dovrebbero avere 4 palline in una scatola e 3 in ciascuna delle altre.

Se il sistema in questione fosse un gas di 10 particelle che sono libere di muoversi in tre porzioni di uguale volume di uno stesso contenitore, tale gas si troverebbe ad avere più frequentemente l'entropia 7,832 dell'entropia 8,343, nonostante quest'ultima sia maggiore dell'altra. Ciò appare in netta contraddizione con l'idea che, nello stato di equilibrio, il sistema si trovi stabilmente nel macrostato con più alta entropia. Esso in realtà fluttua, permanendo in una fascia di macrostati di entropia elevata.

Si può dimostrare che, quando si considerano sistemi con N molto grande, la differenza tra i due valori dell'entropia (quello che si ottiene tenendo conto della degenerazione e quello che si ottiene senza tenerne conto) si riduce progressivamente, e tende a zero quando $N \rightarrow \infty$.

Dunque, al limite termodinamico l'anomalia sembra scomparire, ma fintanto che si considerano sistemi reali (aventi N grande ma finito) essa permane, e rivela che il concetto di equilibrio macroscopico, interpretato statisticamente, contiene un certo grado di indeterminazione. Esso non corrisponde al solo macrostato più probabile, ma ad una condizione di prossimità a tale stato.¹⁹⁵

Ora, se si guarda alle relazioni di Landau tenendo conto di quanto appena detto, esse sembrano esprimere a loro volta una incertezza nella definizione dell'equilibrio macroscopico. Le variabili le cui fluttuazioni sono legate dalle relazioni [46] e [47] formano coppie di grandezze con caratteristiche ben definite. Ciascuna coppia contiene una variabile estensiva (E nel primo caso, V nel secondo) che si riferisce al sistema nella sua globalità. Se suddividessimo tale sistema in più parti, l'energia totale E e il volume totale V sarebbero rispettivamente uguali alla somma delle energie e dei volumi delle diverse parti. Ad ogni variabile estensiva è associata la variabile intensiva ad essa coniugata ($1/T$ per l'energia, P/T per il volume) che invece definisce localmente lo stato del sistema. Nello stato di equilibrio termodinamico tutte le porzioni del sistema, anche quelle infinitesime, devono possedere gli stessi valori di tali quantità. La presenza di una struttura atomica discreta, testimoniata dalla costante di Boltzmann, rende invece inevitabili le fluttuazioni – che sono tanto più significative quanto più è piccolo il sottosistema considerato – e, pertanto, essa inibisce lo stabilirsi di un perfetto equilibrio termodinamico, nel senso in cui lo si può definire in TC. Le relazioni di Landau sarebbero quindi, da questo punto di vista, l'espressione di una indeterminazione sul concetto di equilibrio termodinamico, così come quelle di Heisenberg possono essere lette in termini di indeterminazione dello stato dinamico, rispetto al modo in cui quest'ultimo è inteso in MC.¹⁹⁶

¹⁹⁵ Lavis 2005 e 2008.

¹⁹⁶ Non a caso, nella teoria quantistica semi-classica i punti dello spazio delle fasi sono sostituiti da cellette di dimensione $\Delta q \Delta p = h$.

Questa reinterpretazione in senso statistico del concetto di equilibrio non è altro che l'ultima conseguenza del fatto che

L'esistenza delle fluttuazioni pone un limite alla validità della termodinamica classica, inficiandone proprio, ed è quello che importa, la struttura completamente deterministica.¹⁹⁷

Il quadro che così emerge concorda con quanto, sin dal 1904, aprendo la strada al calcolo delle fluttuazioni termodinamiche nella forma che ha poi condotto Landau e Lifschitz alla deduzione delle relazioni [46], Einstein aveva chiaramente espresso¹⁹⁸, e cioè che la costante k ha un duplice significato: da un lato essa è intimamente legata al numero di Avogadro e quindi alla struttura discreta della materia, dall'altro determina le condizioni di stabilità dei sistemi macroscopici rispetto alle fluttuazioni.

Alle considerazioni appena presentate, che mettono in evidenza una analogia formale e concettuale tra MQ e TS basata sulla corrispondenza (limite termodinamico) e sulla complementarità (relazioni di indeterminazione), non si può fare a meno, a questo punto, di aggiungere un altro aspetto, che si concentra sul legame tra le grandezze azione-entropia e le corrispondenti costanti di Planck e di Boltzmann: quello basato sul ruolo svolto dalle trasformazioni adiabatiche a livello dinamico e termodinamico.

Le costanti h e k sembrano essenziali per determinare quantitativamente, da un lato, la misura delle limitazioni alla definizione simultanea dei concetti e delle descrizioni complementari, dall'altro esse permettono di formulare, attraverso opportune condizioni asintotiche, gli aspetti più fondamentali del legame tra la MQ e la TS da una parte e le corrispondenti teorie "classiche" dall'altra. Sembra dunque di poter affermare che la complementarità che caratterizza la TS non sarebbe la complementarità micro-macro di Bohr e Rosenfeld, ma sarebbe comunque legata alle relazioni di Landau e dovrebbe essere letta in funzione del rapporto tra la TS e la TC. Ciò non implica che la complementarità di cui parlano Bohr e Rosenfeld non sussista: essa va riconsiderata, come si vedrà in seguito, a livello metateorico.

¹⁹⁷ Ferretti 1967, p. 32.

¹⁹⁸ Einstein 1904.

Parte terza

Questioni epistemologiche

La complessità si trova là dove non è possibile dominare una contraddizione.

Edgar Morin

Introduzione al pensiero complesso

7 – Uno schema interteorico generale

7.1 – Tra essere e divenire

Secondo una lunga tradizione, che ha dominato quasi incontrastata il pensiero occidentale da Platone e Aristotele fino al secolo scorso, la natura presenta un ordine fisso e stabile e la mente umana ne coglie le proprietà utilizzando criteri di razionalità altrettanto fissi e stabili. Tale concezione, maturata nell'ambito del pensiero greco, è stata sostanzialmente confermata con la Rivoluzione Scientifica del '600 la quale, pur modificando in modo consistente il quadro delle conoscenze naturali, ha mantenuto alla sua base questo generale principio di staticità. Sia all'epoca di Platone e Aristotele, sia con Descartes, Newton e Kant, questa concezione generale è stata costruita in accordo con le conoscenze scientifiche accreditate. In particolare, a partire dal '600, essa ha portato a considerare come conoscenza *valida* solo quella fondata sul rigore delle scienze fisico-matematiche e della logica formale e come programma di indagine quello che doveva condurre alla progressiva riduzione del sapere umano a tale modello ideale. Come ovvia conseguenza, l'ammettere come unica forma di razionalità quella di derivazione logico-matematica ha portato ad escludere ogni altro tipo di pensiero e di argomentazione dall'ambito scientifico.

Sebbene alcune voci abbiano, in campo filosofico, tentato di criticare i limiti di tale quadro (per esempio Vico nel campo della filosofia della storia), il filone che ha portato allo sviluppo della *filosofia dell'essere* e della *fisica dell'essere* ha continuato a dominare gran parte della riflessione filosofico-scientifica.¹⁹⁹

Nella sua versione settecentesca, tale concezione “fissista” della natura e del pensiero umano può essere riassunta con le parole di Toulmin:

¹⁹⁹ Sulla permanenza di un filone di pensiero alternativo nel quale si possono iscrivere Vico, Hegel ed altri si veda per esempio Giordano 2012.

- 1) L'ordine della natura è fisso e stabile e la mente umana se ne appropria intellettualmente ragionando in accordo con principi dell'intelletto che sono altrettanto fissi e universali.
- 2) La materia è essenzialmente inerte, mentre la sorgente attiva, la sede interiore dell'attività razionale, è una mente, una coscienza completamente autonoma, nella quale sono localizzate tutte le più elevate funzioni mentali.
- 3) La conoscenza geometrica fornisce uno standard generale di certezza infallibile, rispetto alla quale devono essere valutate tutte le altre pretese di conoscenza.²⁰⁰

Tale concezione generale ha ricavato un forte sostegno dai successi della scienza del suo tempo, ed è stata fondamentale recepita anche da Kant, nonostante quest'ultimo abbia, con la sua "rivoluzione copernicana", trasferito dal mondo esterno alle forme a priori dell'intelletto umano l'origine dei principi stabili su cui si deve fondare la nostra conoscenza. Ma nonostante questa divergenza sull'origine ultima della razionalità, tanto Kant quanto Cartesio, Platone e Aristotele sono accomunati da un'idea di invarianza e di immutabilità dell'esperienza e delle forme del pensiero.

A partire dall'800, tuttavia, il quadro delle conoscenze scientifiche è profondamente mutato, fino ad intaccare le certezze che all'epoca di Kant sembravano definitivamente acquisite in campo fisico (la fisica newtoniana), matematico (la geometria euclidea) e naturalistico (le teorie fissiste sull'origine delle specie). E, in virtù della stretta relazione che passa tra conoscenze scientifiche accreditate e riflessione filosofica, ciò ha inevitabilmente contribuito a produrre su quest'ultima un'influenza significativa. Sia nella fisica, sia nelle scienze naturali e sociali, si sono diffuse idee di evoluzione che hanno creato le basi scientifiche per la costruzione di un'immagine del mondo in cui il *divenire*, fino ad allora relegato nella marginalità, occupa una posizione non meno fondamentale dell'*essere* ed è, di fatto, ad esso irriducibile. La dimensione storica, per lungo tempo rimossa o relegata in una posizione accidentale e marginale, è così riemersa non tanto grazie alle parole di filosofi dissenzienti rispetto al pensiero dominante, ma piuttosto dall'interno dei risultati scientifici, imponendo la propria presenza. Ciò ha influito notevolmente sull'epistemologia contemporanea, nella quale è

²⁰⁰ Toulmin 1972, pp. 13-14.

possibile individuare un filone evoluzionista a cui si possono riferire le opere di vari autori, nonostante le notevoli differenze di vedute che li distinguono l'uno dall'altro²⁰¹. Particolarmente radicale in senso evoluzionista è la posizione di Toulmin

Ogni aspetto della natura è considerato oggi in sviluppo storico, in evoluzione. Se una teoria del pensiero umano deve seguire la scienza e la storia del ventesimo secolo, allora essa deve essere basata non su principi e garanzie invariabili, ma sulle interazioni in continua evoluzione tra l'uomo, i suoi concetti e il mondo in cui egli vive. [...] Il problema del pensiero umano nel ventesimo secolo non è più quello aristotelico, in cui l'obiettivo epistemico dell'uomo era riconoscere le essenze costanti della natura; né è quello hegeliano, in cui la mente umana si sviluppa da sola storicamente contro lo sfondo statico della natura. Piuttosto, è un problema che ci chiede di confrontarci con la relazione in continuo sviluppo tra le idee umane e il mondo naturale, nessuno dei quali è invariante.²⁰²

Non solo i contenuti della conoscenza scientifica, ma anche i tratti più profondi del pensiero sarebbero dunque soggetti a evoluzione. Ciò impedisce di accettare come dati *a priori*, e una volta per tutte, particolari concetti o determinate strutture concettuali. Anch'essi possono evolvere in risposta alle esigenze dell'adattamento che è imposto dall'interazione col mondo dell'esperienza. In quale misura sussista un'analogia tra l'evoluzione biologica e quella culturale è questione estremamente problematica. In entrambe il cambiamento appare come il risultato di un gioco in cui elementi contingenti, condizioni iniziali e relazioni causali (da intendere in senso lato) intervengono per delineare percorsi privi di una finalità intrinseca. È tuttavia probabile, come sostiene Renn²⁰³, che l'evoluzione del sapere, essendo non meno complessa di quella biologica, non sia ad essa riducibile.

Trovo comunque estremamente interessante il fatto che queste idee sull'evoluzione del pensiero presentino notevoli affinità con quelle, già state citate nel paragrafo 2.3, esposte da Boltzmann in alcuni dei suoi lavori filosofici, laddove egli critica esplicitamente l'*a priori* kantiano, con la sua pretesa di fornire forme infallibili ed *eterne*

²⁰¹ Per esempio Kuhn 1962, Popper 1970, Lorenz 1973.

²⁰² Toulmin 1972, p. 21.

²⁰³ Renn 2006, pp. 43-46 dell'edizione italiana.

di connessione dell'esperienza e del pensiero²⁰⁴. Boltzmann, ispirandosi a Darwin, parla esplicitamente del carattere evolutivistico delle “leggi del pensiero” per mezzo delle quali organizziamo le nostre conoscenze.²⁰⁵ Non deve stupire il fatto che proprio Boltzmann, nella sua ricerca di un'interpretazione coerente della seconda legge della termodinamica, sia giunto a spingersi fino a questo punto. È questo infatti, in ambito fisico, uno dei problemi che più di tutti hanno contribuito a incrinare il quadro scientifico su cui si fondava la concezione “fissista” tradizionale della scienza e della filosofia.

Non si può tuttavia parlare di una transizione immune da resistenze: per esempio, la scoperta della seconda legge della termodinamica è stata per lungo tempo – ed è tuttora da molti – interpretata come l'espressione di un elemento *accidentale* nella descrizione fisica, dove per accidentale si intende qualcosa di secondario rispetto alla *necessità* delle leggi dinamiche. In questo senso possono essere illuminanti le parole di Bruno Ferretti:

Nella descrizione dei fenomeni naturali la fisica distingue strutturalmente tra le leggi e le condizioni iniziali. Le leggi rappresentano l'aspetto necessario negli accadimenti naturali, e le condizioni iniziali quello contingente. Ora, la reversibilità riguarda le leggi, ma non le condizioni iniziali. [...] L'irreversibilità [termodinamica] non tocca la reversibilità meccanica, che è delle leggi, ossia dell'aspetto necessario, perché dipende dalle condizioni iniziali che sono contingenti.²⁰⁶

Effettivamente le cose stanno in questi termini, ma quando si guarda la descrizione statistica dal punto di vista determinista tradizionale tutto ciò può portare ad accettare implicitamente una conclusione quantomeno problematica: attribuire all'essere un carattere necessario e al divenire una natura contingente, in una gerarchia di valori che vede il primo prevalere sul secondo. Le leggi dinamiche ci direbbero come il mondo è, quelle statistiche come ci *appare* a causa della nostra ignoranza. Il fatto che l'irreversibilità e le regolarità statistiche emergano e acquistino una loro autonomia per

²⁰⁴ È però altrettanto curioso il fatto che Toulmin, nel suo successivo saggio scritto a quattro mani con A. Janik sulla Vienna di Wittgenstein (Janik e Toulmin 1973), non approfondisca in alcun modo le riflessioni epistemologiche di Boltzmann.

²⁰⁵ Boltzmann 1899 e 1904.

²⁰⁶ Ferretti 1967, p. 32.

$N \rightarrow \infty$ viene rimosso.²⁰⁷

Come evidenziano Bocchi e Ceruti, questa marginalizzazione del contingente, e dell'irreversibilità ad esso connessa, è tipica della visione "fissista",

che privilegia i determinismi e le regolarità, e che filtra, assorbe, espelle, le contingenze.²⁰⁸

Ma la completa rimozione del divenire, la meta a cui tanta parte del pensiero occidentale ha dedicato secoli di riflessione filosofica, si è rivelata finora impraticabile. Alla luce dei tanti infruttuosi tentativi compiuti si impone quindi una riflessione per cercare di rispondere alla domanda:

fin dove arriva il dominio delle leggi e dove comincia il dominio della contingenza storica?²⁰⁹

A quanto pare il divenire non può ridursi integralmente all'essere, né lo si può ignorare considerandolo una mera apparenza. Si potrebbe allora pensare che esso debba sostituirsi all'essere, in un completo capovolgimento dei rapporti di forza, ma ciò equivarrebbe – molto probabilmente – ad imporre nuove rimozioni al posto di quelle vecchie. Sul fronte della complessità, un tale capovolgimento di prospettiva è stato sostenuto fortemente in ambito fisico-chimico da Ilya Prigogine e dalla sua scuola.

In questa tesi, invece, ci si propone un altro obiettivo: comprendere in che modo *essere* e *divenire* possano – e debbano – convivere alla luce delle attuali conoscenze scientifiche e del quadro storico di cui queste ultime sono il prodotto temporaneo.

Se infatti da un lato l'essere si rivela incapace di esaurire il divenire, dall'altro il divenire non sembra in grado di sostituirsi all'essere, per via di una essenziale asimmetria che li distingue: asserire che "tutto cambia" reca con sé una ineliminabile antinomia, crea lo spazio per un'autoconfutazione che ci porta a dover scegliere, come

²⁰⁷ Tale rimozione rischia di abbattersi, di conseguenza, anche sulla descrizione dei processi biologici, per i quali la dipendenza dalle condizioni iniziali è ancora più accentuata e costituisce la base per il riconoscimento della biologia come scienza storica. Il ruolo essenziale degli eventi accidentali si manifesta soprattutto in quelli che vengono chiamati "incidenti congelati" (Boncinelli 2000).

²⁰⁸ Bocchi e Ceruti 1993. La citazione è a p. 262 dell'edizione 2009.

²⁰⁹ Bocchi e Ceruti 1993. La citazione è a p. 264 dell'edizione 2009.

afferitava Hume in un altro contesto, “tra una ragione falsa e nessuna ragione”²¹⁰. Legalizzare il divenire per comprenderlo e dominarlo, anche riconoscendo che l’unica legge è quella del cambiamento, implica l’apertura di uno spiraglio all’essere, a ciò che è immutabile o almeno aspira ad esserlo; non legalizzarlo significa rinunciare a parlarne²¹¹. Infatti, mentre da un lato si può affermare che *vi è qualcosa di immutabile*, e costruire su di esso una filosofia e una fisica dell’essere senza cadere in contraddizioni immediate, non si può invece asserire che *non vi è qualcosa di immutabile* pretendendo di fondare su tale affermazione una filosofia e una fisica del puro divenire. Ci si trova di fronte alla stessa asimmetria che si presenta tra l’affermare che *vi è qualcosa di assoluto* e l’affermare che *tutto è relativo*. Anche la seconda asserzione reca con sé qualcosa di assoluto.

Quanto emerso nei capitoli precedenti lascia spazio all’idea che la relazione essere-divenire sia più complessa di un semplice *aut-aut*, e che essa debba essere inquadrata a livello metateorico, individuando i diversi livelli di descrizione (e forse di realtà) attraverso cui si esplica.

Ciò richiederà di ricomprendere il ruolo della logica classica e le sue limitazioni, ammettendo la coesistenza del ragionamento dimostrativo (utilizzabile in ambiti molto ristretti) e di quello argomentativo, e conciliando al tempo stesso l’uso di strumenti riduzionistici e di approcci sistemici ai problemi scientifici e filosofici.

Sia che si voglia attribuire alla realtà una struttura razionale che diviene a noi comprensibile attraverso l’indagine condotta con l’osservazione e con la riflessione logico-matematica, sia che si ritenga che sia l’uomo a razionalizzare la realtà per mezzo di forme a priori del pensiero innate e stabili, la scienza degli ultimi due secoli solleva forti dubbi alla sostenibilità di simili posizioni.

Fintanto che l’applicazione dei metodi tradizionali fondati sulla fisica-matematica incontrava difficoltà ad assorbire le altre porzioni della cultura umana, ma riusciva a svilupparsi entro le linee metodologiche tradizionali, ci si poteva rifugiare nell’idea che, dopo tutto, solo un certo tipo di conoscenza fosse dotato di validità. Il problema era allora, per gli epistemologi, quello di tracciare un confine tra scienza e non-scienza, tra

²¹⁰ Hume 1739, Libro I, Parte IV, Sez. VII.

²¹¹ Proprio a questo sembra riferirsi Aristotele (*Metafisica*, I, 987a) quando parla dell’influenza di Cratilo su Platone e descrive “la tesi degli eraclitei, che tutte le cose sensibili divengono sempre e non c’è scienza di esse”.

oggettività e soggettività, tra sostanziale e accidentale.

Ma nel momento in cui il modello ha cominciato a mostrare al proprio interno delle incrinature, rivelando che le barriere tra soggetto e oggetto, tra scienza e non scienza, tra fatti e interpretazioni, tra scoperta e giustificazione sono meno rigide di quanto si riteneva, allora è divenuta pressante l'esigenza di fermarsi a riflettere.

Se la logica formale vuole mantenere la pretesa di essere l'unica forma di ragionamento scientifico valido allora la scienza è destinata ad essere sempre più isolata e lontana dall'esperienza vissuta. E anche così, essa non può illudersi di bastare a sé stessa, perché il ragionamento deduttivo non può essere giustificato deduttivamente, ma può essere solo argomentato.²¹² Del resto, anche nei tratti più fondamentali dell'attuale conoscenza scientifica fisico-matematica la logica classica non ha più quella posizione incontrastata che le si attribuiva fino all'inizio del '900. Come dimostrano sia la vivacità del dibattito Bohr-Einstein, sia le difficoltà nel darne una definizione rigorosa e formale, la complementarità di cui si è già più volte discusso in questo lavoro solleva problemi non banali di conciliabilità con la logica booleana a due valori, con il principio di non contraddizione e con quello del terzo escluso.

La logica formale ha permesso di costruire un certo tipo di scienza, ma nuove scoperte sembrano indicarne qualche limite di applicabilità. Possiamo scegliere di attribuire carattere di scientificità solo a quei contesti in cui tale logica può essere utilizzata, riducendo la scienza a un'isola di razionalità in un oceano di pensiero soggettivo, irrazionale e istintivo, oppure possiamo pensare che forse la logica formale non coincide con la scienza, ma ne illustra solo un aspetto importante ma limitato.

Si tratta ora di chiarire in quali termini le questioni affrontate nei capitoli precedenti possono costituire un esempio interessante alla luce di quanto appena detto.

7.2 – Relazioni interteoriche del primo e del secondo ordine

Il quadro delineato nei capitoli precedenti, sia nella sua prospettiva storica, sia in quella teorica e metateorica, fornisce un'ampia serie di spunti interpretativi, che dovranno

²¹² Aristotele, *Analitici secondi*, I, 3. Si veda anche Boniolo 1996, pp. 28-33.

essere ora sviluppati. Tali spunti non sono tuttavia indipendenti gli uni dagli altri e non sarà facile considerarli separatamente, in modo sequenziale. L'intreccio che da essi risulta porterà a trattarli e a riconsiderarli più volte, da diverse prospettive.

Un ideale punto di partenza è la rete di relazioni interteoriche che emerge dall'analisi svolta nei capitoli 3-6, e che si può riassumere nello schema seguente:

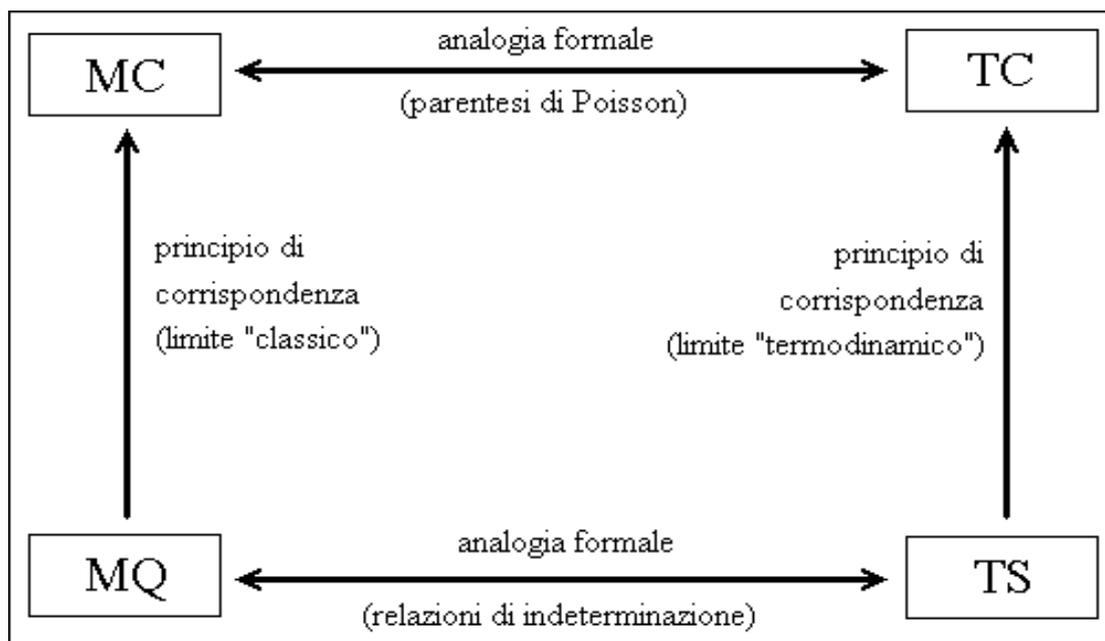


Figura 4

Come è stato già sottolineato, si tratta di uno schema che non esaurisce le relazioni esistenti tra le teorie coinvolte, relazioni che sono ben più complesse di quanto appare nella tabella. Bisogna però tenere presente che se si pensasse di poter parlare di relazioni interteoriche solo in termini di identità e di inclusione si ricaverebbe un quadro troppo parziale e frammentario. I contorni del problema sono invece molto più sfumati e richiedono una buona dose di cautela verso le argomentazioni che non sono traducibili in termini di pura logica formale. In questo ambito diventa centrale, tra l'altro, il ruolo dell'analogia.

Fintanto che le nette dicotomie neopositiviste hanno dominato la filosofia della scienza del '900, l'analogia è stata relegata in una posizione di sospetto per il suo collocarsi a mezza strada tra l'identico e il diverso, le due polarità che si prestano ad una esatta trattazione in termini di logica formale a due valori. La distinzione del contesto della

scoperta dal contesto della giustificazione ha portato a considerare l'analogia un utile strumento solo per il primo e non per il secondo, mentre i criteri di demarcazione tra scienza e non scienza l'hanno fatta ritenere un elemento ambiguo e spesso fuorviante per la riflessione razionale.²¹³

Per molto tempo la cultura occidentale ha identificato il *rigore* della logica classica come l'unico potente fondamento di una *vera* conoscenza. D'altra parte, esso appare anche del tutto inadatto a risolvere la quasi totalità dei problemi relativi al pensiero umano, secondo quella che Stephen Toulmin chiama "la non pertinenza del ragionamento analitico"²¹⁴, vale a dire la sua incapacità di dirci alcunché sui problemi di conoscenza sostanziale, derivata dall'esperienza, che abbiamo effettivamente di fronte.

L'identificazione della conoscenza "vera" con quella fondata sulla logica formale e sui tradizionali metodi che contraddistinguono l'ambito fisico-matematico ha portato a costruire un modello idealizzato di rigore scientifico. Tale rigore si rivela ancora, localmente, molto efficace, e consente di ottenere risultati che, in determinati ambiti, sembrano essere estremamente affidabili, per quanto soggetti ad una intrinseca storicità che la tradizione "logicista" tende a rimuovere. In particolare, come ha messo in evidenza Jürgen Renn²¹⁵, esso sembra inadatto a descrivere le dinamiche dello sviluppo della conoscenza, che mostrano di seguire una logica non monotona piuttosto che una logica classica. D'altra parte, per la limitatezza del suo campo d'applicazione, il ragionamento analitico impedisce il raggiungimento di una visione unitaria della cultura umana. Ad incrinare ulteriormente la posizione di esclusivo privilegio della logica classica sono intervenute anche – ma non solo – alcune scoperte nel campo fisico-matematico.

Per questa serie di motivi è opportuno cercare alternative in svariate direzioni e a diversi livelli di generalità: nel ragionamento analogico, nella complementarità, nella paraconsistenza e, più in generale, nella complessità.

²¹³ Ovviamente questa concezione positivista dell'analogia dovrebbe essere integrata e precisata. Esiste una vastissima letteratura sull'argomento, che presenta i contributi di scienziati, filosofi e storici della scienza come, per esempio, Maxwell 1870, Duhem 1906, Høffding 1905, Campbell 1920, Hesse 1966, Melandri 1968.

²¹⁴ Toulmin 1958.

²¹⁵ Renn 2006, pp. 54-57 dell'edizione italiana. La logica non monotona permette di introdurre nel ragionamento meccanismi di correzione che la logica classica esclude, precludendosi la possibilità di rendere conto dei processi caratteristici dello sviluppo delle conoscenze.

La struttura generale evidenziata nello schema precedente si fonda chiaramente su strumenti interteorici non riducibili ad una pura logica formale: l'analogia, la complementarità, la corrispondenza. Si tratta ora di approfondirne il contenuto.

Enzo Melandri, nel suo saggio *La linea e il circolo*²¹⁶, individua nella *comparazione* il concetto primitivo che sta alla base dell'analogia, intesa da un punto di vista generale, e nella *proporzione* l'espressione di tale concetto sul piano quantitativo. Come la logica sembra fondarsi sul principio dell'identità e della differenza, così l'analogia costruisce sé stessa sulle uguaglianze e differenze di rapporti.

Nella misura in cui quest'ultima allarga gli orizzonti della logica intesa in senso stretto, generalizzandola, essa fornisce una via per estendere altresì il concetto stesso di razionalità.

Se diamo alla logica un'accezione ristretta, ne risulta che non tutti i calcoli sono logici; se invece l'identifichiamo con quella di calcolo in senso lato, ne risulta che anche l'analogia ha una sua logica.²¹⁷

La logica classica bivalente deve riconsiderare sé stessa non più come espressione dell'unica possibile forma di razionalità, ma come una parte di qualcosa di più generale, che necessita di integrazioni senza le quali alcune manifestazioni del reale appaiono incomprensibili e/o indescrivibili per mezzo del linguaggio ordinario.

Lo schema riassunto nella tabella precedente esemplifica molto bene quella che sembra essere la forma generale dell'analogia: "*a sta a b come c sta a d*", dove lo *stare a* esprime una relazione tra due termini di una coppia, mentre il *come* rappresenta una metarelazione tra coppie, e si colloca quindi a un livello superiore.

L'ἀναλογία, o *proportio*, si definisce come uguaglianza di due λόγοι, o *rationes*,²¹⁸

e a differenza delle proposizioni logiche, che connettono due termini (soggetto e predicato), ne contiene quattro.

²¹⁶ Melandri 1968, § 44.

²¹⁷ Melandri 1968, § 43.

²¹⁸ Melandri 1968, § 43.

Ciò fa pensare che l'analogia [...] sia una specie di connessione esteriore, superaddita e piuttosto vaga fra due diverse proposizioni, ciascuna di due termini; mentre dovrebbe esser chiaro che ogni proporzione, in quanto globalmente suscettibile d'esser detta vera o falsa, costituisce da sola un'unica proposizione.²¹⁹

In generale sia lo *stare a*, sia il *come*, intesi in senso analogico, ammettono una componente positiva di somiglianze, che dà forza all'analogia, e una negativa, che la indebolisce e la rende problematica. Quanto più è prevalente la componente positiva, tanto più l'analogia tende a identificarsi con una proporzione algebrica, della forma $a:b=c:d$, fino a soddisfarla esattamente quando la componente negativa scompare del tutto.

Ma questa situazione ideale sembra presentarsi solo in ambiti limitati, che non esauriscono la totalità dell'esperienza e non garantiscono neanche il fondamento della logica, la quale non può bastare a sé stessa, al pari del ragionamento apodittico: così come quest'ultimo deve accettare la coesistenza con il ragionamento argomentativo, altrettanto la logica non può evitare di rapportarsi con l'analogia. Infatti, da un lato si ha che la relazione tra dimostrazione e argomentazione può essere fondata solo su basi argomentative mentre, dall'altro, accade che una meta-relazione tra logica e analogia possa essere costruita solo su basi analogiche. Logica e ragionamento dimostrativo appaiono dunque come forme particolari, applicabili solamente ad ambiti limitati, di una razionalità più ampia.

L'analogia di cui tratta lo schema interteorico considerato si sviluppa su due livelli: quello del formalismo hamiltoniano della MC e della TC e quello della complementarità della MQ e della TS. Al loro confronto è dedicato il paragrafo seguente.

7.3 – Formalismo hamiltoniano, complementarità e dualismo strutturale

La struttura delle teorie analizzate nella Seconda parte della tesi ha rivelato la generalità del formalismo hamiltoniano, che permette al tempo stesso di inquadrare la MC e la TC

²¹⁹ Melandri 1968, § 43.

dell'equilibrio per mezzo dell'individuazione di coppie di grandezze coniugate che esprimono già, in un contesto classico, l'esistenza di un fondamentale dualismo.

A proposito di tale dualismo, vi sono alcuni punti che meritano di essere investigati:

- in primo luogo, ci si può chiedere se esso debba essere considerato importante per la sua *generalità* o trascurabile per la sua *genericità*;
- in secondo luogo, si pone il problema della sua origine, ovvero se esso sia da intendere come qualcosa di *naturale*, che noi individuiamo nel mondo che ci circonda, oppure se non sia altro che una struttura da noi stessi imposta ai fenomeni allo scopo di ordinarli;
- infine, è importante capire se, nel passaggio dalle teorie classiche (MC e TC) a quelle statistiche (MQ e TS), contraddistinte dall'entrata in gioco delle costanti naturali h e k , non si debba individuare la radice di una risposta generale alle due domande precedenti.

Per quanto riguarda il primo punto, considerato isolatamente, è difficile dare una risposta esaustiva: possiamo cioè vedere l'applicabilità dello stesso formalismo in positivo (nel senso della generalità) o in negativo (in quello della genericità) senza risolvere il problema in modo definitivo. Le analogie positive e negative sembrano equilibrarsi senza prevalere l'una sull'altra. Si potrebbe essere tentati di considerare l'intera questione come un falso problema, negando la legittimità stessa delle considerazioni analogiche. È evidente che nel contesto di un approccio logicista l'unica conoscenza è quella ottenuta al termine del processo di scoperta, mentre l'analogia appare semmai come uno strumento euristico per arrivare al risultato. Ma se si prende atto del fatto che nessuna conoscenza scientifica può considerarsi definitiva, ed è pertanto inserita in un processo storico, allora l'intera questione va riconsiderata e le analogie, che sono essenziali nella fase costruttiva, non possono essere gettate via come la scala di cui parla Wittgenstein alla conclusione del *Tractatus*²²⁰. La conoscenza scientifica non è fatta solo di risultati (peraltro sempre temporanei), ma anche dei processi per mezzo dei quali giungiamo a quei risultati. La questione dunque rimane aperta.

Anche sul secondo punto gli elementi a favore dell'oggettività o della intersoggettività dell'origine del dualismo che contraddistingue il formalismo canonico si bilanciano. Si

²²⁰ Wittgenstein 1922, proposizione 6.54.

tratta di uno dei problemi che accompagnano da secoli la storia della filosofia. Per dirla con le parole di Varzi:

Stiamo imparando a riconoscere la struttura del mondo o stiamo imponendo al mondo una certa struttura? É la realtà che poco per volta ci rivela i meccanismi secondo cui è organizzata, o siamo noi a organizzare il flusso informe e continuo della nostra esperienza?

Non è un'esagerazione affermare che la storia della filosofia è in buona misura la storia di questo dilemma.²²¹

Questa considerazione non si applica solo alle singole proprietà o relazioni che descrivono l'esperienza, ma anche alle strutture metateoriche, che si possono interpretare sia all'interno del realismo strutturale²²² (che attribuisce tali strutture alla realtà stessa), sia nell'ambito dell'empirismo strutturale²²³ (per il quale esse rappresentano solamente il nostro modo di organizzare l'esperienza).

Non sarà di certo il presente lavoro a sciogliere l'enigma, ma esso potrà forse fornire qualche argomento a favore dell'idea che entrambe le tesi contengono qualcosa di vero. E in tal senso sarà utile analizzare non solo le analogie espresse nelle relazioni MC-TC e MQ-TS, ma soprattutto il fatto che esse, nel passaggio dalla prima alla seconda coppia di teorie, giungono ad una espressione della dualità che passa attraverso le costanti di Planck e di Boltzmann. E qui entra in gioco la terza domanda, la cui analisi aiuta a chiarire le prime due.

Le due relazioni di complementarità espresse dalle relazioni di Heisenberg e di Landau sembrano infatti indicare le limitazioni a cui deve essere sottoposta la definizione dei concetti – espressi dalle grandezze coniugate – introdotti nelle teorie classiche e legati attraverso le parentesi di Poisson. E mentre il formalismo classico si può ancora pensare come una struttura da noi imposta sull'insieme dei dati dell'esperienza, il fatto che le parentesi di Poisson evolvano nelle relazioni di indeterminazione legate a due costanti naturali sembra indicare invece l'esistenza di qualcosa di esterno, di non governabile attraverso la nostra attività ordinatrice e razionalizzante. In altre parole, le costanti h e k

²²¹ Varzi 2010, p. 3.

²²² Worrall 1989.

²²³ Van Fraassen 2006.

sembrano dirci in che misura, entro quali limiti, la struttura duale espressa dal formalismo hamiltoniano è applicabile al mondo di cui facciamo parte.

7.4 – Principi di corrispondenza e riduzione interteorica

Il problema della riduzione interteorica è stato lungamente dibattuto nella letteratura degli ultimi decenni. In un interessante confronto di diversi approcci al problema, Schaffner²²⁴ ne individua alcuni che meritano un approfondimento, soprattutto in relazione all'oggetto di questa tesi. L'indirizzo riconducibile a Nagel e Quine²²⁵ tenta di dare una formulazione della riduzione interteorica sulla base di schemi deduttivi piuttosto rigidi. Se si indica con T_1 la teoria primaria, quella più sviluppata, dotata di maggiore capacità predittiva, e con T_2 la teoria secondaria, a cui T_1 si riduce in condizioni particolari, Nagel e Quine parlano di riduzione quando tutti i termini fondamentali di T_2 hanno un corrispondente (individuabile in modo diretto o per mezzo di opportune traduzioni) in T_1 , e le leggi e gli assiomi di T_2 possono essere dedotti da quelli di T_1 . Nei casi qui considerati noi dovremmo individuare, rispettivamente, MQ e TS come teorie primarie, MC e TC come teorie secondarie e lo schema di Nagel-Quine potrebbe essere espresso simbolicamente scrivendo che $T_2 \subset T_1$.

Lo schema di Nagel è chiaramente improntato ad un approccio di tipo neopositivista, che nella sua tendenza alla ricerca di relazioni logiche trascura o minimizza vari aspetti del problema. Nagel è consapevole del fatto che le teorie di volta in volta confrontate vengono considerate in particolari momenti del loro sviluppo, presupponendo quindi implicitamente che il discorso dovrebbe essere affrontato in una dimensione storica, tuttavia uno schema come quello appena presentato tende ad oscurare in buona parte l'aspetto della storicità. Allo stesso modo, esso tende a sottovalutare un'ampia serie di problemi che si presentano a causa della non completa traducibilità o sovrapposibilità dei concetti utilizzati nelle teorie tra cui si vuole stabilire la relazione.

Ad un approccio più sensibile a queste questioni, secondo Schaffner, si possono

²²⁴ Schaffner 1967.

²²⁵ Nagel 1961, Quine 1964.

ricondurre le analisi di Popper, Kuhn e Feyerabend²²⁶, pur con le notevoli differenze che le contraddistinguono. In genere, quando si parla di riduzione ci si riferisce a teorie che si sono succedute temporalmente, con T_1 che ha sostituito T_2 correggendola ed estendendo il dominio di fenomeni a cui si riferisce. Accade così che T_1 è generalmente capace di spiegare come funzionava T_2 e in quale misura essa era in grado di fornire risultati approssimati. Per descrivere allora questa relazione bisogna introdurre una teoria T_2^* , che risulta deducibile da T_1 secondo lo schema di Nagel-Quine, e che rappresenta la versione corretta di T_2 alla luce delle nuove conoscenze offerte da T_1 . Saremmo quindi di fronte, in questo contesto, ad una riduzione approssimata.²²⁷

I limiti dell'approccio di Nagel-Quine si possono evidenziare esaminando l'esempio che Nagel stesso propone per descrivere quella che egli considera la riduzione della TC alla TS. Nagel tratta infatti il caso della legge di Boyle per i gas ideali, secondo la quale per gli stati che hanno la stessa temperatura il prodotto pressione×volume rimane costante.

In questo caso, che non coinvolge in alcun modo l'entropia e la seconda legge della TC, ignorando quindi la parte principale del problema, la traduzione dei termini pressione, volume e temperatura nel linguaggio della MC è molto semplice, purché si stabilisca che T è una misura dell'energia cinetica media delle molecole. Ma dire, partendo da questo caso, che la riduzione è possibile, e soprattutto che lo è nei termini descritti da Nagel-Quine, è sicuramente eccessivo. Perfino l'identificazione sistematica della temperatura come misura dell'energia cinetica media è discutibile, in quanto vi sono casi in cui la prima rimane costante mentre la seconda varia, ed altri in cui si può definire la seconda ma non la prima perché, da un punto di vista termodinamico puro, essa è definibile solo per stati di equilibrio. Gli slittamenti di significato che avvengono nel passaggio da una teoria a un'altra sono molto più problematici di quanto l'approccio nageliano possa far sperare.

Un esempio di riduzione nel senso di Popper è invece costituito dalla relazione che lega la teoria gravitazionale di Newton con la teoria di Galileo della caduta dei gravi. Galileo considera l'accelerazione di gravità come una quantità costante in ogni punto al di sopra

²²⁶ Popper 1957, Kuhn 1962, Feyerabend 1965.

²²⁷ Ad insistere sull'approssimazione è soprattutto Popper. Da parte loro, Kuhn e Feyerabend mostrano un atteggiamento più decisamente irrazionalistico, attribuendo un ruolo centrale alla incommensurabilità delle teorie. Tuttavia, dato che anch'essi, con Popper, mettono in evidenza l'esistenza di una discontinuità tra le teorie coinvolte nella relazione, Schaffner ha accomunato le loro posizioni.

della superficie terrestre, mentre nella teoria di Newton essa (a parte le piccole perturbazioni che possono essere prodotte dagli altri corpi celesti e da disomogeneità locali) varia in modo inversamente proporzionale al quadrato della distanza D dal centro della Terra. La teoria di Galileo dà risultati soddisfacenti su piccoli dislivelli di caduta h , tali cioè che $h \ll D$, mentre la descrizione newtoniana, più esatta, non permette di trattare la caduta come un semplice moto uniformemente accelerato.

Schaffner, sviluppando alcune osservazioni avanzate da Kemeny e Oppenheim²²⁸, propone una generalizzazione dello schema di Popper-Kuhn-Feyerabend che riesce ad includere anche lo schema di Nagel-Quine in casi molto particolari. Secondo Schaffner una descrizione generale della riduzione interteorica che voglia giustificare in modo razionale il cambiamento concettuale che avviene nel passaggio da una teoria ad un'altra richiede l'utilizzo di argomenti analogici. Infatti, se da un lato si può affermare che $T_2^* \subset T_1$, dall'altro T_2 e T_2^* devono presentare una relazione di stretta analogia, che simbolicamente si potrebbe scrivere nella forma $T_2 \approx T_2^*$. Ovviamente, se l'analogia si traduce in una perfetta identità si ha che $T_2 = T_2^* \subset T_1$ e si riottiene lo schema di Nagel-Quine. In generale abbiamo invece che $T_2 \approx T_2^* \subset T_1$.

Sembra dunque che la riduzione interteorica, lungi dall'essere traducibile per mezzo di schemi puramente deduttivi, contenga in sé un elemento di complessità che si può tentare di comprendere solo attraverso un ampliamento dei criteri di razionalità che includa l'uso di considerazioni analogiche.²²⁹ L'analogia diventa essenziale per capire in che modo una teoria è più generale o più profonda di un'altra, e senza di essa ogni tipo di analisi interteorica – salvo eccezioni prive di interesse storico – diventa praticamente impossibile. Viene però da chiedersi, a questo punto, se lo schema di Schaffner non porti ad un superamento del tradizionale contesto riduzionista, ovvero se esso ci ponga non più di fronte ad una alternativa riduzione/non riduzione, ma ci offra piuttosto uno spettro di relazioni interteoriche in cui si trova, ad un estremo, il modello deduttivo di Nagel-Quine, e all'altro una totale impossibilità di confrontare le teorie T_2 e

²²⁸ Kemeny e Oppenheim 1956.

²²⁹ Un'interessante analisi si trova in Dalla Chiara 2000, dove si fa tra l'altro riferimento al ruolo delle logiche paraconsistenti (che ammettono la coesistenza di proposizioni contraddittorie pur evitando la caduta nell'*ex contradictione quodlibet*) per affrontare i problemi relativi alla riduzione interteorica.

T_2^* per l'assoluta assenza di analogia tra le due. Non saremmo più di fronte a una scelta tra due valori, ma a una gradazione continua di situazioni.

Nel caso delle teorie fisiche, che godono generalmente di un alto grado di formalizzazione, un modo efficace di esplicitare le relazioni interteoriche consiste nel considerare una condizione limite che lega le teorie in gioco e che, nel caso della relazione TC-TS, abbiamo espresso nella doppia condizione $k \rightarrow 0, N \rightarrow \infty$.

Sarebbe eccessivo pensare che queste condizioni limite possano chiarire completamente la relazione TC-TS, la cui soluzione è stata spesso data per scontata²³⁰, salvo rivelare una crescente complessità con il passare del tempo²³¹ (aggravata dal fatto che la TS non possiede una struttura compatta come quella della TC, ma è piuttosto il risultato di un insieme di approcci parziali e non sempre perfettamente coerenti tra loro).

Sulla base della terminologia adottata in precedenza possiamo considerare la TS come teoria primaria e la TC come teoria secondaria. La TC, quindi, si trova a fornire risultati approssimati che sono utilizzabili solo nella misura in cui il numero N di componenti dei macrosistemi considerati è molto grande. In tal caso, tanto le fluttuazioni delle grandezze macroscopiche quanto le eccezioni alla seconda legge della TC hanno un ruolo trascurabile.

Si impongono a questo punto alcune osservazioni: in primo luogo, se la TS è la teoria primaria non possiamo pretendere che essa si adatti agli asserti deterministici che caratterizzano la TC. Rispetto alla TS la TC è una teoria approssimata e il carattere assoluto delle sue asserzioni è in contraddizione con l'esperienza.²³² Ne deriva che i concetti che vengono utilizzati in TC devono essere ripensati da un punto di vista più generale. Per esempio, è assurdo negare la possibilità di fluttuazioni della temperatura²³³ per il solo fatto che la definizione originaria che di essa viene data nell'ambito della TC non ammette tale comportamento.

Lo stesso concetto di equilibrio, come mostrano le relazioni di Landau, va inteso in un senso diverso, più indeterminato, rispetto all'ideale termodinamico. Allo stesso modo, l'irreversibilità senza eccezioni di cui parla la TC risulta essere il frutto di una

²³⁰ Nagel 1961, capitolo XI.

²³¹ Sklar 1976 e 1999.

²³² Callender 2001.

²³³ Kittel 1988.

semplificazione nella descrizione dei fenomeni. Avremmo l'irreversibilità nei termini di cui parla la TC se i sistemi macroscopici soddisfacessero esattamente le condizioni imposte al limite termodinamico ($N \rightarrow \infty$, $k \rightarrow 0$). Quelle che in TC sono affermazioni di tono deterministico in TS diventano asserzioni che valgono in media, solo in virtù della grandezza di N .

La pretesa di stabilire un collegamento diretto tra MC e TC, oltre ad essere vana, è dunque priva di senso. Per interpretare l'irreversibilità in un contesto interteorico, o meglio metateorico, è necessario approfondire il rapporto tra livello microscopico e livello macroscopico, tra descrizione dinamica delle singole molecole e descrizione statistica del loro insieme avendo come riferimento la termodinamica statistica.²³⁴

7.5 – Livelli di descrizione ed emergenza

Dallo studio della relazione TC-TS ci si può aspettare di chiarire in che modo una teoria statistica basata sulla struttura discreta della materia possa spiegare il successo e i limiti della termodinamica classica. Ma se vogliamo comprendere il problema dell'irreversibilità che contraddistingue entrambe le teorie, sia pure secondo modalità diverse, dobbiamo volgerci all'analisi della relazione microscopico-macroscopico, perché è nella transizione tra i due livelli che l'irreversibilità si presenta con tutte le sue problematiche. Si è già discusso, confrontando i modelli *wind-tree* caotici (Lorentz) e non caotici (P. e T. Ehrenfest), del ruolo non essenziale che le ipotesi sul caos deterministico svolgono su questo punto, e si è già sottolineato come invece sembri fondamentale, a questo proposito, il grande numero N di componenti microscopici del sistema considerato. Tale valore, soggetto alla condizione $N \gg 1$ nel caso della TS, addirittura infinito nel caso della TC, sembra dominare l'intera questione. Sappiamo già, sia dall'analisi della *Stosszahlansatz*, sia dallo studio del modello a urne che, per N grande ma finito, nella descrizione del sistema convivono elementi reversibili e irreversibili, e che l'irreversibilità diventa assoluta solo nel limite termodinamico, con la

²³⁴ Forse non è casuale il fatto che vari approcci al problema, diversi da quello qui presentato, siano accomunati dal tentativo di rivedere in senso meno rigido le ipotesi di ergodicità (Vranas 1998) o di stazionarietà della distribuzione di equilibrio (van Lith 1999) che erano ritenute essenziali per una corretta costruzione del rapporto tra livello microscopico e macroscopico.

scomparsa delle fluttuazioni.

L'irreversibilità sembra dunque essere una proprietà emergente, estranea alla descrizione deterministica (sia classica che quantistica) del livello microscopico, che caratterizza l'insieme dei microsistemi, pur senza appartenere ad essi quando sono considerati singolarmente. Le sue caratteristiche collimano perfettamente con quelle che Edgar Morin attribuisce all'*emergenza* in quanto tale:

L'emergenza è *irriducibile* (sul piano fenomenico) e *indeducibile* (sul piano logico). Che significa? Anzitutto che l'emergenza si impone come *fatto*, dato fenomenico che l'intelletto deve anzitutto constatare.²³⁵

Ci si trova di fronte ad una situazione che può essere descritta con un esempio matematico proposto da Rohrllich²³⁶, che osserva come, per ogni numero irrazionale (per esempio π), esista una successione di numeri razionali che converge ad esso:

$$\pi = 3 + 1/10 + 4/100 + 1/1000 + 5/10000 + \dots$$

Ciò che emerge dalla successione è qualcosa di qualitativamente diverso dai termini che la compongono, qualcosa che può essere approssimato da un numero razionale con precisione crescente, ma che non può essere espresso come funzione di numeri razionali.

Ci si può chiedere se questo tipo di considerazioni sia sufficiente a superare le perplessità di Poincaré sulla possibilità di costruire un ragionamento all'inizio del quale si ha la reversibilità microscopica, mentre alla fine si ottiene l'irreversibilità macroscopica. La risposta può essere affermativa a patto di allentare i vincoli imposti dalla logica e dall'ontologia classica sull'alternativa vero/falso e sull'unicità del reale, che impone riduzioni interteoriche rigide (ma anche quasi sempre impossibili).

Disponiamo già di un'ampia gamma di indicazioni del fatto che

La realtà è "complessa". Questo vuol dire che essa appare strutturata in livelli di organizzazione, ognuno caratterizzato da proprietà che possono essere rappresentate mediante un linguaggio particolare. [...] I linguaggi dei livelli

²³⁵ Morin 1977. Il passo citato è a p. 140 dell'edizione italiana.

²³⁶ Rohrllich 1988, p. 302.

superiori non sono interamente riducibili a quelli dei livelli inferiori.²³⁷

Da questo punto di vista l'interpretazione dell'irreversibilità come effetto della nostra ignoranza sul "vero" stato dinamico dei sistemi, che alcuni (per esempio Born) accettano come un effetto collaterale del determinismo, mentre altri (per esempio Prigogine e Stengers) rifiutano ritenendola la prova della insostenibilità di quest'ultimo a livello microfisico, può essere superata.²³⁸

La complessità che discende da questa pluralità di livelli ha infatti come conseguenza il fatto che

Si assiste dunque alla nascita di discipline scientifiche nelle quali il conflitto fra "paradigmi" alternativi fondati su teorie in competizione e dati empirici contrastanti non può essere eliminato attraverso i mezzi tradizionali del dibattito scientifico, cioè il ricorso a esperimenti più precisi e al giudizio unanime di una comunità che pronuncia un verdetto di accettazione o di rifiuto dell'uno o dell'altro, ma diventa una condizione permanente che corrisponde a una pluralità di verità non contraddittorie ma parziali.²³⁹

É sempre possibile *credere* che un programma riduzionista (sia quello tradizionale laplaciano, sia quello alternativo "alla Prigogine") potrà un giorno essere portato a compimento. Per ora possiamo dire che difficilmente tale obiettivo potrà essere raggiunto con le teorie di cui disponiamo, mentre numerosi segnali fanno sospettare che ciò non accadrà. E un ripensamento degli schemi riduzionistici tradizionali sembra invece necessario, se si vuole salvare una concezione fisicalista della natura.

²³⁷ Cini 1999, p. 83.

²³⁸ Di alcuni aspetti problematici dell'approccio di Prigogine e Stengers si parlerà nel capitolo 8.

²³⁹ Cini 1999, p. 87.

8 – Il “paradosso” dell’irreversibilità

8.1 – Interpretazioni della probabilità in Termodinamica Statistica

Nel capitolo 2 sono state analizzate alcune posizioni ottocentesche sul significato da attribuire al ruolo della probabilità in fisica e alle leggi statistiche. Si è visto che il dibattito è stato pesantemente condizionato dal paradigma meccanicista-riduzionista, nonostante alcuni autori abbiano evidenziato le debolezze e contraddizioni che sono insite nell’attribuire alla probabilità e alle leggi statistiche una posizione secondaria e surrogatoria rispetto al modello della perfetta descrizione e della perfetta conoscenza del mondo che sarebbe assicurata dalle leggi dinamiche e dal possesso delle condizioni iniziali. A tratti anche nelle opere di Laplace, ma più marcatamente in Poisson, compare l’idea che le leggi statistiche si riferiscano a qualcosa che riguarda direttamente i fenomeni, e non tanto la conoscenza (parziale) che noi abbiamo di essi. È tuttavia difficile, se non impossibile, ammettere l’esistenza di leggi statistiche dotate di una piena dignità e autonomia, se si parte dalla concezione riduzionistica secondo cui vi è un unico livello di descrizione, deterministico, al quale tutti gli altri devono essere ricondotti. Diventa inevitabile, in questo contesto, ricadere più o meno consapevolmente in una concezione che considera la probabilità come misura di ignoranza e le leggi statistiche come surrogati provvisori e parziali delle *vere* leggi dinamiche. Esempio in questo senso è la posizione di Max Born:

Il teorema $[H]$ di Boltzmann afferma che quest’equazione [l’equazione di Boltzmann], mescolando la conoscenza meccanica con l’ignoranza dei dettagli, conduce all’irreversibilità.²⁴⁰

Lo stesso Born si spinge a definire questa modalità di approccio all’irreversibilità con il

²⁴⁰ Born 1949, p. 80 dell’edizione italiana.

termine di “metodo dell’ignoranza”.²⁴¹

La posizione di Born, per quanto largamente condivisa, non è tuttavia l’unica possibile. Su un fronte del tutto opposto si trova Erwin Schrödinger, che reclama la piena autonomia delle leggi statistiche.

Nei libri di testo sulla teoria cinetica è divenuto un luogo comune l’affermare che i metodi statistici ci vengono imposti dalla nostra ignoranza delle coordinate e delle velocità iniziali dei singoli atomi, nonché dalle difficoltà insormontabili di integrare un sistema di 10^{23} equazioni differenziali, anche nel caso che se ne conoscano i valori iniziali. Ma inavvertitamente, per così dire, quest’atteggiamento cambia. Si comincia a capire che il caso individuale è assolutamente privo di interesse, sia che si possano ottenere o no informazioni dettagliate su di esso, sia che il problema matematico sia suscettibile o no di una trattazione esauriente. Si constata che, anche se ciò potesse essere fatto, si dovrebbero seguire migliaia di casi individuali e alla fine non si potrebbe fare di essi un uso migliore se non ordinandoli in un enunciato statistico. Ciò che effettivamente costituisce oggetto del nostro interesse è l’evoluzione del meccanismo statistico stesso.²⁴²

L’incompatibilità dell’interpretazione soggettivista con la descrizione termodinamico-statistica è messa in evidenza da Karl Popper nel suo *Poscritto alla logica della scoperta scientifica*, proprio in stretta relazione con l’analisi della diffusione di un gas, un fenomeno tipicamente utilizzato per analizzare il contenuto statistico della seconda legge della TC.

Consideriamo un gas contenuto inizialmente in una fiala di volume V_1 , contenuta a sua volta in una scatola di volume $V_2 > V_1$. Quando la fiala viene aperta il gas si distribuisce uniformemente nel volume V_2 .

Da un punto di vista termodinamico tale fenomeno è descritto in termini di variazione di entropia $S(E,V)$ del gas, la cui energia E rimane costante, ma il cui volume V varia con l’espansione dello spazio occupato. Nell’ambito della TS l’interpretazione del

²⁴¹ Born 1949, p. 90 dell’edizione italiana. Questa affermazione non deve far pensare che Born fosse un determinista dogmatico. Al contrario, oltre a contribuire in modo essenziale all’interpretazione statistica della funzione d’onda in MQ, egli mise seriamente in discussione la fondatezza dell’approccio determinista che contraddistingue la MC (v. Born e Hooton 1956). Cionondimeno, non mi risulta che egli abbia mai trattato in termini diversi da quelli citati il rapporto tra livello microscopico e macroscopico.

²⁴² Schrödinger 1944.

fenomeno, se compiuta sulla base di una interpretazione oggettiva della probabilità, è immediata e non presenta alcun problema. I problemi sorgono se si pensa che le probabilità utilizzate in TS siano l'espressione della nostra ignoranza dello stato dinamico, e che l'aumento di entropia non sia altro che la misura dell'aumento della nostra ignoranza sulla posizione e sulla velocità delle singole molecole.²⁴³

Sussiste senz'altro un'analogia tra entropia e informazione: infatti, se in un sistema dinamico classico, di cui in linea di principio si potrebbe conoscere lo stato completo, si ammette la presenza di una indeterminazione iniziale nei valori delle coordinate e delle quantità di moto, l'evoluzione del sistema avviene in modo tale che tale indeterminazione può *solo* amplificarsi. L'analogia, tuttavia, finisce qui, e risulta essere estremamente parziale. In primo luogo, come ho sottolineato evidenziando la parola "solo" nella frase precedente, nell'esempio descritto l'ignoranza può *solo* aumentare e non si ammette alcun tipo di fluttuazione nell'informazione dello stato dinamico. Non è così per l'entropia del gas, che in TS è soggetta a fluttuazioni che potrebbero addirittura, per quanto improbabilmente, riportare il gas nella fiala da cui è uscito.

In secondo luogo, se si accettasse l'identificazione entropia-disinformazione (o nescienza, per usare il termine di Popper), bisognerebbe fare i conti con un'eventualità che teoricamente è sempre possibile, per quanto lontana dalle condizioni pratiche: quella in cui ci potremmo trovare se si verificassero le condizioni ideali previste per il demone di Laplace, per le quali si avrebbe informazione massima ed entropia zero.

Infatti bisogna ricordare che, all'interno di una concezione determinista, se non conosciamo lo stato dinamico dettagliato del gas è solo per ragioni accidentali (legate a una nostra incapacità pratica) e non per motivazioni intrinseche all'apparato teorico di cui facciamo uso. Nulla ci impedisce quindi di considerare il caso in cui lo stato dinamico del gas contenuto nella fiala ci è noto e di descrivere, a partire da esso, l'evoluzione futura.²⁴⁴ Sorge allora in tutta chiarezza la contraddizione insita nella concezione soggettivista: sappiamo bene che il gas, con probabilità quasi uguale a 1, si diffonderà nella scatola, indipendentemente dal nostro grado di conoscenza dello stato dinamico. Ma se l'entropia deve essere considerata una misura della nostra nescienza

²⁴³ Un confronto tra varie posizioni sulla natura soggettiva/oggettiva dell'entropia si trova in Denbigh 1981.

²⁴⁴ È il caso di sottolineare che in meccanica quantistica la situazione non sarebbe diversa. Infatti l'indeterminazione descritta dalle relazioni di Heisenberg non svolge in questo contesto alcun ruolo.

dello stato dinamico, ci troveremmo di fronte ad un'entropia termodinamica che giustamente aumenta durante la diffusione, e ad una nescienza che rimane invece uguale a zero, perché la nostra perfetta conoscenza dello stato dinamico rimarrà tale durante tutto il processo.

Ricapitolando,

Questa interpretazione [soggettivista] conduce all'assurdo risultato che le molecole sfuggono dalla fiala perché non conosciamo tutto di esse, e perché la nostra ignoranza è destinata ad aumentare, a meno che la nostra conoscenza non fosse, già per cominciare, perfetta.²⁴⁵

Ma, anche in quest'ultimo caso, la contraddizione diventerebbe presto evidente, perché la diffusione avverrebbe comunque, rendendo insostenibile la corrispondenza tra entropia (che aumenterebbe) ed informazione (che rimarrebbe costante). Come afferma Callender:

Il comportamento termodinamico non dipende per la sua esistenza dalla precisione con cui noi facciamo misure sui sistemi. Anche se conoscessimo le posizioni e i momenti di tutte le particelle del sistema, i gas si diffonderebbero in tutto il volume disponibile.²⁴⁶

Popper mette anche in luce, a mio parere correttamente, la natura contraddittoria delle interpretazioni "soggettiviste" o "intersoggettiviste" della probabilità, quando queste vengono utilizzate per interpretare fenomeni fisici la cui oggettività non è certamente inferiore a quella del livello dinamico microscopico a cui, ordinariamente, viene attribuito un carattere e un valore fondamentale. Il motivo per cui tanti fisici abbiano invece accettato, più o meno consapevolmente, tali interpretazioni soggettiviste, è indicato chiaramente in un passo successivo:

L'interpretazione soggettivista fu adottata (in particolare da Laplace) *perché* era logicamente compatibile con il determinismo e perché era manifestamente la *sola*

²⁴⁵ Popper 1982, p. 118 dell'edizione italiana.

²⁴⁶ Callender 1999, p. 360.

compatibile.²⁴⁷

Quanto sia fondato il giudizio di Popper diventa subito chiaro se si riprendono le parole di Born, il vero alfiere dell'interpretazione soggettivista:

(L') irreversibilità proviene dalla deliberata rinuncia al requisito che il destino di ogni singola particella sia determinabile con esattezza. È necessario violare la meccanica per ottenere un risultato in evidente contraddizione con tale requisito. Si potrebbe tuttavia obiettare che questa violazione può rendersi necessaria per ragioni pratiche, giacché non è possibile né osservare tutte le particelle né risolvere le innumerevoli equazioni che si presentano; in realtà, però, il mondo è reversibile, e la termodinamica è soltanto un artificio per ottenere dei risultati probabili ma non certi.²⁴⁸

Tale concezione, portata coerentemente alle sue logiche conseguenze, conduce a negare oggettività alla stessa termodinamica e all'irreversibilità macroscopica, riconoscendo come unico livello di realtà quello dinamico microscopico.²⁴⁹ Opzione metafisica più netta non potrebbe esserci. Il riduzionismo determinista porta a negare dignità al livello macroscopico. Ai fenomeni termici si può solo assegnare un carattere artificioso. La posizione di Born finisce così con l'attribuire carattere di realtà al livello microscopico, che sfugge al diretto controllo dei nostri sensi, negandolo invece a quello con cui ci confrontiamo quotidianamente. Essa porta alle estreme conseguenze il sogno riduzionistico di

spiegare il visibile complicato per mezzo dell'invisibile semplice.²⁵⁰

Una risposta a tale concezione può svilupparsi affermando che, se la realtà macroscopica ha caratteri non riducibili a una concezione deterministica, allora il determinismo deve essere messo in discussione. È questa, per esempio, la scelta di

²⁴⁷ Popper 1982, p. 119 dell'edizione italiana. I corsivi sono nel testo originale.

²⁴⁸ Born 1949, p. 95 dell'edizione italiana.

²⁴⁹ Sulla stessa linea di pensiero di Born si colloca Albert Einstein, come risulta evidente dalla lettera alla vedova dell'amico Michele Besso (21 maggio 1955): "... per noi che crediamo nella fisica, la differenza tra passato presente e futuro è solo un'illusione, per quanto testarda."

²⁵⁰ Perrin 1913, p. V.

Popper e di Prigogine. Ma tale approccio al problema, oltre a doversi assumere l'onere di rifondare su nuove basi la descrizione deterministica microscopica tenendo conto dei suoi innumerevoli successi, rischia di ricadere nel riduzionismo. Esemplare, in questo senso, è una perentoria e già citata affermazione di Prigogine e Stengers, secondo i quali

l'irreversibilità è vera a tutti i livelli o non lo è affatto: non può emergere dal nulla passando da un livello all'altro.²⁵¹

Tuttavia, il modo stesso in cui essi tentano di generalizzare la concezione classica, abbandonando il concetto di traiettoria e sostituendolo con una descrizione statistica basata sull'uso delle funzioni di distribuzione e degli insiemi statistici è fonte di seri dubbi.

Il primo riguarda il ricorso agli insiemi statistici. Già in TS, dove di fatto noi osserviamo solo singoli sistemi macroscopici, esso può rivelarsi fuorviante e portare a conclusioni profondamente errate per quanto riguarda la "deduzione" dell'irreversibilità e la sua connessione con il problema della freccia del tempo.²⁵² Questo tipo di confusione è presente nell'approccio di Prigogine e Stengers:

Bisogna notare che un processo markoviano [come quello descritto nel modello delle urne] implica fluttuazioni. Se aspettassimo abbastanza a lungo vedremmo ripresentarsi lo stato iniziale. Tuttavia, noi stiamo trattando con valori medi. La quantità H_{media} che decresce uniformemente è espressa in termini di *distribuzioni di probabilità* e non in termini di eventi individuali. È la distribuzione di probabilità che evolve irreversibilmente (nel modello di Ehrenfest la funzione di distribuzione tende uniformemente a una distribuzione binomiale). Perciò, a livello di funzioni di distribuzione, le catene di

²⁵¹ Prigogine e Stengers 1985, p. 285. Il contenuto di questa affermazione stride con quello di un'altra, posteriore di alcuni anni, in cui Prigogine ammette l'emergenza delle transizioni di fase nello stesso limite termodinamico così essenziale per la comparsa dell'irreversibilità: "L'esistenza delle transizioni di fase mostra che dobbiamo essere cauti quando adottiamo un approccio riduzionista. Le transizioni di fase corrispondono a proprietà emergenti." (Prigogine 1997, p. 45).

²⁵² Il problema della freccia del tempo meriterebbe una trattazione a parte. Qui si può solo accennare al fatto che: 1) confondere la trattazione dei singoli sistemi macroscopici, a cui è associata l'entropia di Boltzmann, con quella degli insiemi statistici, descritti dall'entropia di Gibbs, può essere altamente fuorviante; 2) su scala cosmologica, quella che è più corretta adottare per inquadrare l'intero discorso, la freccia associata alla seconda legge della termodinamica non è l'unica di cui bisogna tenere conto (Bergia 1995, cap. 12).

Markov portano a una *unidirezionalità del tempo*.²⁵³

Ma non si può confondere il comportamento medio dell'entropia di un insieme (che mostra la stessa monotonicità dell'entropia termodinamica pura) con il comportamento effettivo dell'entropia dei singoli macrosistemi (che è soggetta a fluttuazioni e a irregolarità). Tra l'altro, assegnando priorità agli insiemi sui singoli macrosistemi si tradisce il senso profondo della relazione tra TC e TS: è la prima a costituire un'approssimazione della seconda, e non il contrario.

Quando poi vengono trasferiti e applicati a livello dinamico, gli insiemi statistici reintroducono nella descrizione microscopica quella stessa ignoranza che si ritiene giustamente inaccettabile come fondamento interpretativo dell'irreversibilità macroscopica. Infatti, sostenere che il concetto di traiettoria deve essere abbandonato a causa della imprevedibilità del comportamento dei sistemi caotici equivale a fare ricorso a una descrizione statistica come surrogato della completa descrizione dei sistemi che, per ragioni *contingenti*, sarebbe impossibile.²⁵⁴

Ciò deve, a un certo punto, essere esplicitamente ammesso

È vero che la descrizione in termini di traiettorie rimane valida se si conoscono le condizioni iniziali con precisione infinita, ma questa non è certamente una situazione realistica. Ogni volta che facciamo un esperimento – al computer o in qualsiasi altro modo immaginabile – dobbiamo fare i conti con situazioni in cui le condizioni iniziali sono date con precisione finita, e perciò conducono a una rottura della simmetria temporale.²⁵⁵

L'approccio non sembra dunque essere risolutivo del “problema dell'ignoranza”. Per evitare di cadere in questo riduzionismo capovolto, conviene a questo punto cercare una via che ammetta l'esistenza di un livello microscopico deterministico (fino a prova contraria) e la piena autonomia oggettiva del livello macroscopico statistico. Per farlo, è necessario riconoscere la presenza di descrizioni complementari, dotate di uguale dignità e oggettività.

²⁵³ In Prigogine e Stengers 1985, p. 238.

²⁵⁴ Batterman 1991, Bricmont 1995

²⁵⁵ Prigogine 1996, p. 101 dell'edizione italiana.

Non è la convenienza pratica a doverci fare utilizzare la descrizione statistica macroscopica, ma il fatto che essa possiede proprie leggi ed è essenzialmente insensibile al comportamento dei singoli microsistemi. Di conseguenza, non si tratterebbe più di sostituire una “fisica dell’essere” con una “fisica del divenire”, ma di ammetterle entrambe definendo al tempo stesso le loro reciproche limitazioni.

8.2 – L’analogia adiabatica

Come si è già mostrato nel capitolo 5, un analogo meccanico dell’entropia può essere costruito a partire dall’azione e dalle sue proprietà di invarianza adiabatica. È ovvio tuttavia che un’analogia, per quanto significativa, non permette di ottenere una relazione di riduzione interteorica alla Nagel-Quine.

In particolare, nel § 5.5 si è visto che la generalizzazione da una dimensione a $3N$ dimensioni dell’invariante adiabatico $\ln \oint pdq$, analogo meccanico dell’entropia, richiede l’adozione, per quanto in forma debole, di qualche ipotesi ergodica.²⁵⁶

Un approccio diverso, ma che rivela comunque la difficoltà della generalizzazione, è stato sviluppato da Leff nel 1995²⁵⁷. Leff considera un gas composto da una singola particella vincolata a muoversi su una linea tra due pareti contro le quali può urtare elasticamente. Attraverso una opportuna traduzione, le grandezze dinamiche del sistema possono essere associate alle grandezze termodinamiche (lavoro, calore, energia interna, volume, pressione, entropia). In questo contesto la corrispondenza azione-entropia appare in tutta la sua evidenza. Tra le proprietà del modello analizzate da Leff ve ne sono alcune veramente rimarchevoli:

- 1) come è ovvio, spostando lentamente una delle pareti si variano il volume del sistema e l’energia della particella, mentre l’azione, in quanto invariante adiabatico, non viene modificata (ciò corrisponde all’invarianza dell’entropia nelle trasformazioni adiabatiche della TC);
- 2) se lo spostamento della parete avviene velocemente possono verificarsi situazioni in

²⁵⁶ Campisi 2010.

²⁵⁷ Leff 1995.

cui l'azione aumenta e altre in cui diminuisce ma, *in media*, se si ripete l'esperimento più volte, l'azione finale risulta superiore a quella iniziale (in media dunque l'azione tende dunque ad aumentare in analogia con l'entropia);

3) se si mettono a contatto due sistemi di questo genere, separati da una parete fissa, ma in grado di trasferire energia, le energie delle due particelle tendono ad uguagliarsi, mentre la variazione totale dell'azione del sistema risulta positiva (analogamente, in un processo di avvicinamento all'equilibrio le temperature si eguagliano mentre l'entropia aumenta).

Le tre proprietà suddette permettono di individuare immediatamente la corrispondenza tra processi meccanici e termodinamici, mettendo in evidenza la validità statistica dei processi che coinvolgono l'azione/entropia. Il punto 2), in particolare, permette di sottolineare il fatto che singoli processi che violano la seconda legge (o il suo analogo meccanico riferito all'azione) sono sempre possibili, e che quest'ultima ha un valore praticamente esatto solo nel limite $N \rightarrow \infty$.

Siamo quindi di fronte ad una analogia tra azione ed entropia piuttosto forte, che può gettare un ponte tra i due livelli di descrizione dinamico-microscopico e termodinamico-macroscopico, ma che non consente di costruire una relazione di deducibilità di un livello dall'altro. Ciò non deve stupire: l'autonomia del livello macroscopico e della sua descrizione statistica è confermata dal fatto che l'irreversibilità macroscopica è indipendente dal particolare tipo di comportamento dinamico: se si ha diffusione sia nel gas di Lorentz (caotico) che in quello degli Ehrenfest (non caotico) ciò è dovuto al fatto che per un sistema con N grande la dinamica microscopica è ininfluenza, in quanto il livello macroscopico è ad essa insensibile.

Come corollario dei risultati ottenuti da Leff vi è poi l'impossibilità, nel caso del gas unidimensionale, di mostrare la dualità esistente tra variabili termodinamiche intensive ed estensive, proprio quelle legate dalle relazioni di Landau. La distinzione tra questi due gruppi di grandezze, che occupa un ruolo centrale nelle relazioni di Landau e che caratterizza in modo fondamentale la descrizione macroscopica, sembra quindi assumere il suo pieno significato solo per grandi N , trovando la sua rigorosa espressione nel limite $k \rightarrow 0$, mentre non ne possiede alcuno nel caso unidimensionale.

8.3 – Complementarità del primo e del secondo ordine

L'inquadramento logico della relazione di complementarità ha sempre posto grandi problemi. Niels Bohr, che la introdusse nel 1927 come strumento di interpretazione del complesso quadro di fenomeni che caratterizzavano la fisica quantistica, ne diede formulazioni che si prefiggevano di evitare ogni tipo di contraddizione con la logica classica invocando, come elemento di integrazione necessaria, anche la definizione di un limite classico nel quale le apparenti contraddizioni si dovrebbero dissolvere.

A partire dal lungo dibattito Bohr-Einstein, la complementarità ha costituito un serio problema non solo per i critici, ma anche per i sostenitori. Esemplare in questo senso è la diversità di posizioni tra Carl Friedrich Von Weizsäcker²⁵⁸ e lo stesso Bohr. Von Weizsäcker si era posto il problema di stabilire quali implicazioni potesse avere l'adozione della complementarità sulla validità della logica classica. La critica "conservatrice" di Bohr a Von Weizsäcker era basata sull'idea che la logica classica e i concetti della fisica classica sono insostituibili per descrivere l'esperienza. Von Weizsäcker, da parte sua, tentava di giungere alla costruzione di una logica in cui

esistono infiniti valori di verità, compresi fra i casi limite irreali 0 e 1 [...] con una violazione estrema del 'principio del terzo escluso' e del 'principio di non contraddizione'.²⁵⁹

Tuttavia, la logica della complementarità costruita da Von Weizsäcker appare più un'interpretazione del formalismo della MQ – costruita presupponendo la logica classica – che una vera e propria alternativa a quest'ultima.²⁶⁰ Resta il fatto che ci troviamo in una situazione in cui la logica classica non sembra più sufficiente a rendere conto, nell'ambito della stessa fisica, delle teorie e delle relazioni tra teorie, mentre i tentativi di integrarla e generalizzarla hanno prodotto risultati non del tutto convincenti. La situazione è resa più complessa da un evidente rischio di "circolarità". Come ammette Finkelstein,

²⁵⁸ Von Weizsäcker 1955.

²⁵⁹ Giannetto 2005, p. 458.

²⁶⁰ Jammer 1974, §8.7.

ci troviamo in una posizione delicata quando usiamo la logica per studiare la necessità di cambiare la logica.²⁶¹

In questa tesi sono state analizzate diverse situazioni in cui la complementarità, intesa come relazione tra descrizioni alternative, mutuamente escludentesi, ma al tempo stesso necessarie per trattare determinate situazioni fisiche, si manifesta:

- in primo luogo quella che caratterizza la MQ, in cui si presenta il dualismo tra la descrizione causale e quella spazio-temporale;
- in secondo luogo quella propria della TS, che lega le fluttuazioni delle variabili intensive ed estensive.

Tali relazioni di complementarità sono legate, rispettivamente, alle relazioni di Heisenberg e Landau, e si manifestano a livello teorico, in corrispondenza con la presenza delle costanti di Planck e di Boltzmann.

Vi è tuttavia un terzo caso, che si colloca su un piano meta-teorico e che lega i due distinti livelli di descrizione, dinamico e statistico, con cui si possono trattare i sistemi fisici. Ed è proprio su questo piano che si deve inquadrare il rapporto tra la reversibilità microscopica e la irreversibilità macroscopica.

Se le cose stanno in questi termini, allora l'idea che le relazioni di Landau esprimano la complementarità tra dinamica e statistica, tra reversibilità e irreversibilità, sostenuta da Bohr (a livello informale) e sviluppata poi da Rosenfeld su basi quantitative, deve essere modificata: le relazioni di Landau permettono di definire il solo rapporto tra TC e TS, con particolare riferimento alla definizione dello stato di equilibrio, e si collocano dunque a livello puramente macroscopico, mentre la relazione tra dinamica e statistica, ovvero tra reversibilità e irreversibilità, coinvolge due meta-relazioni: quella tra MC e MQ da un lato, e quella tra TC e TS dall'altro.

Nella Figura 5, che è una versione modificata della Figura 4, si può vedere come le prime due complementarità si riferiscano alle relazioni verticali, e siano quantificabili in funzione delle costanti h e k , mentre la meta-complementarità coinvolge due coppie di teorie, ciascuna delle quali caratterizza un livello di descrizione: dinamico-microscopico-reversibile il primo e statistico-macroscopico-irreversibile il secondo.

Anziché essere legate all'esistenza di una specifica costante naturale e di una relazione

²⁶¹ Finkelstein 1962-63, p. 622.

di indeterminazione del tipo di quelle di Heisenberg e di Landau, quest'ultima meta-complementarità sembra connessa con il valore di N : quando esso è piccolo la descrizione statistica perde di significato, quando N è grande essa diventa dominante.

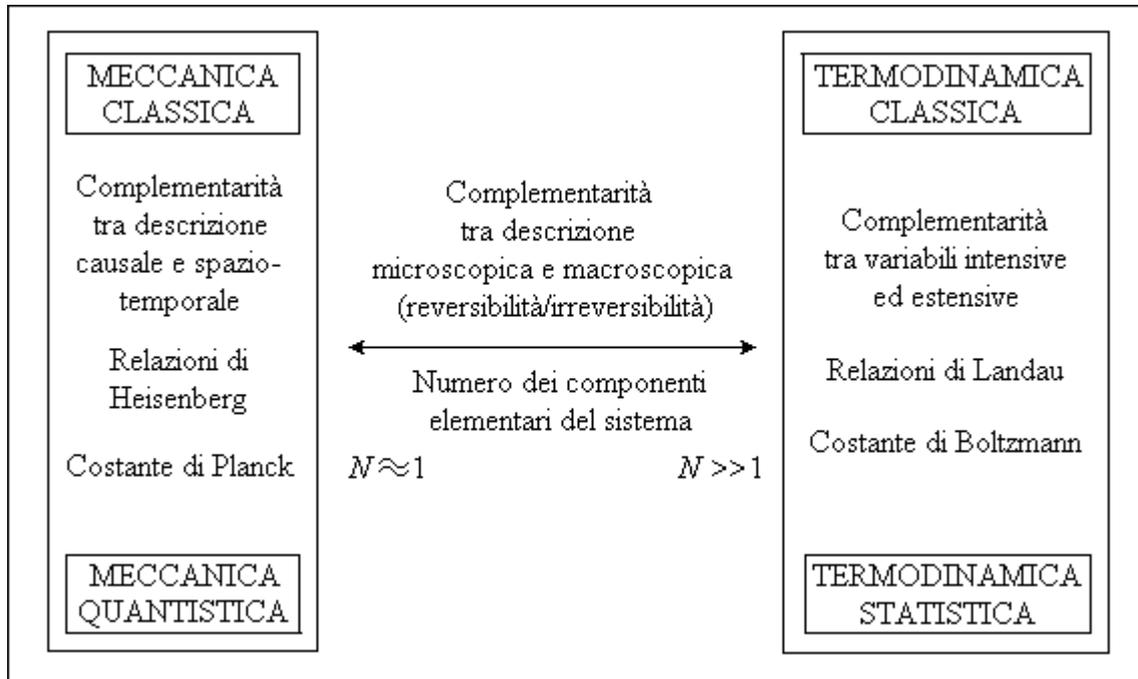


Figura 5

8.4 – Emergenza, costanti naturali e realismo

Sia il tema della complementarità che quello dell'emergenza si inseriscono nella questione del realismo.

Sin dalla sua introduzione, come risulta evidente dal dibattito Bohr-Einstein, l'idea di complementarità divenne oggetto di critiche perché sembrava aprire la strada alla negazione dell'esistenza di una realtà fisica indipendente. Bohr, da parte sua, non ha mai negato di ammettere l'esistenza di un mondo esterno, criticando semmai la possibilità di parlarne in modo da considerarlo perfettamente indipendente dal soggetto. Quello che la complementarità mette in crisi è infatti la possibilità di perseguire quell'ideale classico secondo cui la realtà è pensabile come un insieme di entità separabili e dotate di esistenza propria.

Uno dei motivi per cui si pensa che la complementarità implichi una rinuncia al realismo è usualmente fondato sull'interpretazione delle relazioni di Heisenberg in termini di disturbo del sistema osservato prodotta dal processo di misura. E questa fu, in effetti, la prima interpretazione che Heisenberg pensò di dare alle relazioni di indeterminazione che portano il suo nome. Se Heisenberg avesse avuto ragione, allora la critica einsteiniana secondo cui la MQ è una teoria incompleta avrebbe avuto facilmente successo: si sarebbe dovuto dedurre, cioè, che i sistemi quantistici possiedono uno stato dinamico determinato in senso classico, ma la MQ non è in grado di specificarlo.

Bohr propose invece un'interpretazione della complementarità secondo la quale le relazioni di Heisenberg non rappresentano una limitazione alla misurabilità di proprietà dinamiche determinate, ma esprimono una limitazione alla definizione dei concetti classici, da noi elaborati sulla base dell'esperienza ordinaria, che si manifesta nelle situazioni sperimentali in cui la costante h non è più trascurabile.

Da questo punto di vista esiste la possibilità di considerare la scelta di Bohr perfettamente compatibile con il realismo, perché la necessità stessa di dover fare ricorso alla complementarità e di dover riconoscere l'esistenza di vincoli alla creazione delle nostre strutture concettuali è un indizio a favore dell'idea che ci troviamo di fronte a un elemento di realtà.

E ciò accade ogni volta che la nostra volontà incontra qualche resistenza, ogni volta che troviamo una limitazione alla soddisfazione dei nostri desideri, ogni volta che i nostri strumenti concettuali, elaborati in stretto rapporto con l'esperienza quotidiana, incontrano difficoltà a descrivere ciò che osserviamo in situazioni che da questa quotidianità si allontanano.

Una situazione analoga si verifica nel caso della complementarità associata alle relazioni di Landau, in cui la costante di Boltzmann può essere connessa con le limitazioni a cui è sottoposta la definizione del concetto di equilibrio termodinamico.

Una riflessione simile si impone anche per quanto riguarda l'emergenza. Per i sostenitori del riduzionismo a tutti i costi essa sembra indicare, con termini nuovi, la vecchia idea che ciò che riguarda i livelli superiori di descrizione è solo apparente e illusorio, mentre la realtà appartiene solo al livello fondamentale.

La nozione di emergenza, ben nota ai filosofi e sempre più usata dagli scienziati, è spesso coniugata con quella di non esistenza. “Emergo, dunque non sono”, sembra essere il motto.²⁶²

Eppure, proprio perché non riducibile, sembra arduo sostenere che una proprietà emergente si possa considerare illusoria o apparente. Lo sarebbe, piuttosto, se accadesse il contrario, se fosse cioè riducibile in modo diretto: in tal caso sarebbe apparente perché rappresenterebbe una pura e semplice proiezione di processi ed entità che caratterizzano il livello fondamentale.

Ma nel momento in cui si prende atto della loro non completa riducibilità, le proprietà emergenti rivelano semmai la loro autonomia. E tale autonomia, che si riflette sul livello di descrizione a cui esse appartengono, costituisce un argomento in favore della loro realtà, non della loro illusorietà.

Ciò risulta particolarmente evidente quando si considerano le proprietà che caratterizzano il livello macroscopico risultando irriducibili a quello microscopico: innanzitutto l'irreversibilità e le transizioni di fase, per mezzo delle quali i sistemi termodinamici passano da uno stato della materia all'altro modificando in modo netto le loro proprietà generali.

Come accade nel caso dell'irreversibilità, anche le transizioni di fase sono ottenibili rigorosamente nel limite termodinamico, per il quale $N \rightarrow \infty$.

Una transizione di fase, come l'irreversibilità, è una proprietà emergente – cioè emergente da, ma non riducibile a, proprietà delle parti di un sistema finito. È emergente precisamente perché è una proprietà dei sistemi finiti e tuttavia risulta riducibile solo alle micro-proprietà dei sistemi infiniti.²⁶³

La situazione si presenta quindi nei termini seguenti:

I sistemi macroscopici godono di proprietà che sono qualitativamente diverse da quelle di atomi e molecole, a dispetto del fatto che essi sono composti dagli stessi costituenti fondamentali, vale a dire nuclei ed elettroni. Per esempio, essi

²⁶² Castellani 2010.

²⁶³ Liu 1999, p. S104.

esibiscono fenomeni come le transizioni di fase, i processi dissipativi e anche la crescita biologica, che non si presentano a livello atomico. Evidentemente, tali fenomeni devono essere, in qualche senso, *collettivi*, in quanto coinvolgono la cooperazione di enormi numeri di particelle: perché altrimenti le proprietà dei sistemi microscopici dovrebbero essenzialmente ridursi a quelle dei singoli atomi e delle singole molecole.²⁶⁴

L'autonomia del livello macroscopico si rivela proprio nel fatto che, per N molto grande, le proprietà collettive dei sistemi risultano sono insensibili ai dettagli della descrizione dinamica²⁶⁵, così come per piccoli N la descrizione statistica è del tutto secondaria.

²⁶⁴ Sewell 1986, p.3.

²⁶⁵ Grad 1967, p. 53.

Conclusione

La storia della complementarità e del modo in cui essa si è inserita nella concezione tradizionale del mondo fisico è una chiara illustrazione di come tutte le strutture concettuali di cui facciamo uso per capire il mondo, comprese quelle più generali e più profonde, sono soggette a una storicità che ci viene imposta non tanto dalle mode che cambiano, ma dai vincoli che la realtà pone al nostro sforzo di comprenderla.

Come si è visto nei capitoli precedenti, in campo fisico la complementarità si manifesta a più livelli, permettendo di analizzare sia le relazioni tra le teorie $MC \leftrightarrow MQ$ e $TC \leftrightarrow TS$, sia quelle tra coppie di teorie, come nel caso della relazione generale $(MC-MQ) \leftrightarrow (TC-TS)$.

Il quadro che emerge è piuttosto articolato e coinvolge vari problemi, che meritano un'analisi conclusiva:

- 1] quello della relazione tra diversi livelli di descrizione;
- 2] quello del rapporto tra riduzionismo, ologismo e approccio sistemico;
- 3] quello del rapporto tra il soggetto che tenta di comprendere il mondo e il mondo di cui egli stesso fa parte; e infine:
- 4] quello della eventuale generalizzazione dei tradizionali criteri di razionalità che non sembrano più in grado di darci una esauriente comprensione della realtà.

In merito al punto 1] si è già sostenuto a più riprese che la complementarità fornisce lo schema concettuale più adatto a descrivere la relazione tra livello microscopico e macroscopico, superando l'apparente paradosso tra la reversibilità del primo e l'irreversibilità del secondo. Il paradosso sussiste solo nella misura in cui non si vuole prendere atto della autonomia e della pari dignità dei due livelli di descrizione, insistendo cioè nel riconoscere ad uno solo dei due un carattere di realtà e all'altro un

valore di mera apparenza. Questa autonomia emerge invece chiaramente una volta che si riconosce il valore delle leggi statistiche della TS e la loro insensibilità rispetto al comportamento microscopico (caotico o meno) dei componenti elementari dei sistemi termodinamici.

Quanto al punto 2], la complementarità conduce a una visione della realtà in cui concezioni riduzionistiche e sistemiche devono coesistere. La coesistenza dei livelli di descrizione mette infatti direttamente in crisi l'aspirazione riduzionista di ricondurre tutti i fenomeni ad un unico insieme di proprietà e leggi riferite alle *parti*, gettando un'ombra sulla totalità. Mentre da un lato resta aperta la possibilità di una concezione unitaria della natura sul piano ontologico, sembra escluso che tale concezione si possa estendere a livello epistemologico e metodologico. O perlomeno l'unitarietà va intesa in senso diverso da quello tradizionale.

La necessità di un pensiero sistemico e di una concezione della realtà che ne metta in evidenza gli aspetti irriducibili alla pura "fisica dell'essere" è ormai ineludibile. Ma ciò non significa che si debba affrontare la questione perdendo di vista tutto ciò che l'approccio "classico" ha permesso di ottenere, compreso il riconoscimento dei suoi stessi limiti. Edgar Morin²⁶⁶ mette giustamente in guardia dai pericoli che si celano dietro l'adesione completa ai punti di vista estremi del riduzionismo e dell'olismo:

Riduzionista od "olista" (globalista) che sia, in entrambi i casi la spiegazione cerca di semplificare il problema dell'unità complessa. La prima riduce la spiegazione del tutto alle proprietà delle parti prese isolatamente. La seconda riduce le proprietà delle parti alle proprietà del tutto, preso anch'esso isolatamente. Queste due spiegazioni che si respingono l'una l'altra dipendono da uno stesso paradigma. [Occorre tuttavia andare] oltre il riduzionismo e l'"olismo", pur ricorrendo a un principio di intelligibilità che integra la parte di verità compresa in una concezione e quella inclusa nell'altra: non si deve avere un annichilamento del tutto per opera delle parti, né delle parti per opera del tutto.²⁶⁷

²⁶⁶ Morin 1977, p. 140 e segg. dell'edizione italiana.

²⁶⁷ Morin 1977. Il passo citato si trova a p. 142 dell'edizione italiana.

Allo stesso modo, con riferimento al presente discorso, non si tratta di sostituire la fisica dell'essere con quella del divenire all'interno di un riduzionismo rovesciato, né di pensare che un punto di vista olistico possa sostituire completamente quello riduzionista. Entrambi devono fare i conti con il nostro essere *nella* natura e quindi con l'impossibilità di parlarne come se potessimo averne uno sguardo complessivo "con l'occhio di Dio", sia di un tipo che dell'altro.

Più che abbandonarsi all'idea di poter aderire completamente all'una o all'altra posizione, ciò che si deve fare è definirne le reciproche limitazioni, e per questo sono necessarie sia l'indagine empirica, sia l'analisi teorica e metateorica. Il riduzionismo può aiutarci a trattare segmenti di realtà, l'approccio sistemico a tessere relazioni o metarelazioni tra questi segmenti o tra le teorie che li descrivono. Ma nessuno dei due può fornirci, da solo, una versione coerente e completa della totalità.

Ciò porta direttamente al punto 3] e al riconoscimento della complessità della relazione tra soggetto e oggetto, che solo in casi particolari, ed entro certe approssimazioni, possono essere considerati come entità indipendenti. Essa non fa che confermare i limiti delle idealizzazioni insite nell'approccio classico, che tuttavia non è completamente privo di pregi. In generale ritengo molto problematico, per non dire impossibile, che la relazione soggetto-oggetto si possa risolvere in una delle sue forme estremistiche (o nel senso di una totale separabilità che fornisce visioni parziali e approssimate, o nel senso di una inestricabile unione che portata alle estreme conseguenze condurrebbe al silenzio). Ci si troverebbe di fronte a una situazione analoga a quella descritta nel caso della relazione tra approccio riduzionistico e olistico. Il problema non è tanto quello di privilegiare una delle due escludendo l'altra, ma di inserirle in un quadro in cui possano integrarsi positivamente.

Sulla base del quadro complessivo che emerge dai punti precedenti si giunge al punto 4], la questione più generale di tutte, ovvero se i criteri di razionalità che hanno caratterizzato la scienza (e la filosofia) classica debbano essere in qualche modo ripensati. Come si è già detto, si tratta di un tema sollevato da più parti. Pur senza voler invocare la pericolosa (e spesso sterile) categoria storiografica del precursore, trovo significativo che proprio negli scritti filosofici di Boltzmann si possa rintracciare, sotto l'evidente influenza darwiniana, l'apertura verso la possibilità che anche i criteri di razionalità vadano adattati alle sfide sempre nuove che ci troviamo di fronte:

Il nostro compito non può essere quello di citare ciò che esiste davanti al tribunale delle nostre leggi del pensiero, ma anzi adeguare i nostri pensieri, le nostre idee, i nostri concetti all'esistente. Non dobbiamo voler dedurre la natura dai concetti, ma dobbiamo adattare i concetti alla natura.²⁶⁸

Si tratta di un tema che è stato poi abbondantemente sviluppato nell'epistemologia della seconda metà del '900 e che, forse non del tutto a caso, si è affacciato nel pensiero dello scienziato che più di tutti si è trovato in una posizione di frontiera rispetto alla apparentemente impossibile conciliazione della reversibilità dinamica e della irreversibilità termodinamica. Essa ha infatti rappresentato, ancor prima della nascita della teoria quantistica, la prima vera sfida ai fondamenti del pensiero classico.

Questa concezione evolutiva nega che la nostra mente disponga di leggi del pensiero date una volta per tutte, create in modo da rispecchiare la struttura del mondo, secondo una sorta di isomorfismo prestabilito, e afferma piuttosto che esse derivano dalla nostra interazione col mondo. Il processo di continuo adattamento che ne risulta coinvolge a volte gli aspetti più superficiali, a volte quelli più profondi, a cui l'umanità ha fatto riferimento per secoli o per millenni. Concetti e strutture concettuali introdotti sulla base di esperienze e riflessioni originate a partire da determinati problemi sono stati considerati, in certi casi, come acquisizioni definitive del pensiero umano, e una volta che ne è stata dimenticata l'origine storica sono stati considerati come elementi innati. È tuttavia difficile credere che nel nostro modo di pensare vi sia qualcosa di immutabile di fronte a qualsiasi tipo di sollecitazione esterna. Al contrario, i problemi, e le rappresentazioni che ne derivano, mostrano la capacità di generare nuovi modelli epistemici. In questo contesto evolutivo anche la logica formale può apparire come una sovrastruttura che non esaurisce la scienza e la razionalità.

È interessante che questo tipo di riflessioni si presenti, in Boltzmann, assieme alla possibilità che il concetto stesso di verità debba essere messo in discussione:

In passato si rimaneva fedeli al fatto che potesse esistere solo una verità: gli errori erano molti, ma la verità una sola. Bisogna opporsi a questa opinione dal nostro

²⁶⁸ Boltzmann 1904. Il passo citato è a pp. 202-203 dell'edizione italiana.

punto di vista attuale.²⁶⁹

Se le cose stanno in questi termini, neanche le leggi della logica classica possono essere considerate esenti da questo processo, e l'introduzione della complementarità, che ammette la possibilità di fornire descrizioni mutuamente escludentesi, ma allo stesso tempo necessarie per ottenere un quadro generale di una stessa situazione fisica, è lì a dimostrarlo. Essa apre la strada, tra l'altro, a quella "tolleranza verso la contraddizione" che permette a due descrizioni che presentano elementi contraddittori di essere entrambe vere, mentre la loro congiunzione non lo è.

Del resto, la necessità di allargare i criteri di razionalità attraverso l'adozione di "logiche" più sfumate di quella classica o di strumenti che resistono alla formalizzazione è stata sollevata da vari autori già da decenni.²⁷⁰

La logica classica e il ragionamento dimostrativo, intesi nel senso più restrittivo, possono applicarsi solo in contesti limitati e idealizzati. Inoltre, essi non sono in grado di garantire la loro stessa fondazione, e per farlo devono ricorrere proprio a quel tipo di ragionamento argomentativo a cui negano – se considerati nella forma più restrittiva – una piena legittimità e razionalità.²⁷¹ Se non si vuole ammettere che il fondamento della razionalità è irrazionale, trovandosi di fronte alla scelta humeana tra una ragione falsa e l'assenza di ragione, l'apertura verso nuovi percorsi diventa una necessità.

Si può obiettare che quanto detto sopra non è altro che una serie di ipotesi imperfettamente dimostrate. Ma una volta ammessa la sua improbabilità, è sufficiente che questa spiegazione non sia impossibile. Perché allora io ho mostrato che il problema non è insolubile, e la natura avrà trovato una soluzione migliore della mia.

Ludwig Boltzmann

On Certain Questions of the Theory of Gases

²⁶⁹ Boltzmann 1899. Il passo citato è alle pp. 134-135 dell'edizione italiana.

²⁷⁰ Perelman e Olbrechts-Tyteca 1958, Toulmin 1958, Melandri 1968, Priest, Routley e Norman 1989. Molto interessante, nel libro di Perelman e Olbrechts-Tyteca, è la prefazione all'edizione italiana, scritta da Norberto Bobbio, che si conclude con queste parole: "La teoria dell'argomentazione rifiuta le antitesi troppo nette: mostra che tra la verità assoluta e la non-verità c'è posto per la verità da sottoporsi a continua revisione mercè la tecnica dell'addurre ragioni pro e contro. Sa che quando gli uomini cessano di credere alle buone ragioni comincia la violenza." (p. XIX).

²⁷¹ Boniolo 1996, pp. 28-36.

Bibliografia

V. Ambegaokar e A.A. Clerk

1999 – *Entropy and time*, Am. J. Phys., v. 67, p. 1068.

R.W. Batterman

1991 – *Randomness and probability in dynamical theories: on the proposal of the Prigogine school*, Phil. Sci., v. 58, p. 241.

1995 – *Theories between theories: asymptotic limiting intertheoretic relations*, Synthese, v. 103, p. 171.

P.M. Bellan

2004 – *A microscopic, mechanical derivation of the adiabatic gas relation*, Am. J. Phys., v. 72, p. 679.

E. Bellone

1973 – *I modelli e la concezione del mondo*, Milano.

1978 – *Le leggi della termodinamica*, Torino.

S. Bergia

1995 – *Dal cosmo immutabile all'universo in evoluzione*, Torino.

W. Berry

2002 – *Singular limits*, Phys. Today, v. 55, n.5, p. 10.

G. Bierhalter

1993 – *Helmholtz's Mechanical Foundation of Thermodynamics*, in: D. Cahan (a cura di), *Hermann von Helmholtz and the Foundations of Nineteenth-Century Science*, Berkeley, p.432.

G.D. Birkhoff

1931 – *Proof of the ergodic theorem*, Proc. Nat. Acad. Sci. of U.S.A., v. 17, p. 656.

G. Bocchi e M. Ceruti

1993 – *Origini di storie*, Milano.

A. Bokulich

2008 – *Reexamining the quantum-classical relation. Beyond Reductionism and Pluralism*, Cambridge.

N. Bohr

1918 – *On the Quantum Theory of Line-Spectra*, D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og Mathem. Afd. 8. Række, IV.1, 1–3.

1920 – *Über die Serienspektren der Elemente*, Z. Physik, 2 (1920) 423. Trad. ingl. in: *Niels Bohr Collected Works*, Amsterdam, 1976, vol. 3, p. 242.

1923 – *Über die Anwendung der Quantentheorie auf den Atombau - I. Die Grundpostulate der Quantentheorie*, Z. Phys., v. 13, p. 117. Trad. ingl. in: N. Bohr, *On the application of the quantum theory to atomic structure – I. The fundamental postulates of the quantum theory*, Proc. Cambridge Phil. Soc., Suppl. 1924. Il passo citato è a p. 22 dell'edizione inglese.

1924 – *The Correspondence Principle*, Rep. Brit. Assoc. Adv. Sci., p. 428.

1925 – *Atomic Theory and Mechanics*, Nature (suppl.), v. 116, p. 845.

1927 – Lettera ad A. Einstein del 13 aprile 1927, in: Rüdinger e J. Kalckar (a cura di), *Niels Bohr Collected Works*, Amsterdam, 1985, vol. 6, p. 421.

1928a – *The quantum postulate and the recent development of atomic theory*, in: Atti del Convegno Internazionale dei Fisici – Como 1927, Bologna, p. 565; pubblicato con modifiche in Bohr 1928b.

1928b – *The quantum postulate and the recent development of atomic theory*, Nature (Suppl.), v. 121, p. 580. Versione modificata di Bohr 1928a, pubblicata anche in: E. Rüdinger e J. Kalckar (a cura di), *Niels Bohr Collected Works*, Amsterdam, 1985, vol. 6, p. 91.

1929 – *Atomteorien Og Grundprincipperne For naturbeskrivelsen*, Copenhagen. Trad. ingl.: *The Atomic Theory and the Fundamental Principles underlying the Description of Nature*, in: N. Bohr, *Atomic theory and the Description of Nature*, Cambridge, 1934, p. 102.

1932 – *Chemistry and the quantum theory of atomic constitution*, J. Chem. Soc. p. 349.

L. Boltzmann

1866 – *Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der*

- Wärmetheorie*, Wien. Berichte II, v. 53, p. 195.
- 1872 – *Weitere Studien über die Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen*, Wien. Ber., 66, p. 275. Trad. it. in: L. Boltzmann, *Entropia e probabilità*, Milano, 2005 (a cura di M. Badino), p. 103.
- 1877a – *Über die Beziehung eines allgemeine mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze Wärmetheorie*, Wien. Ber. II, v. 75, p. 67.
- 1877b – *Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht*, Wien. Ber. II, v. 76, p. 373. Trad. it. in: L. Boltzmann, *Entropia e probabilità*, Milano, 2005 (a cura di M. Badino), p. 199.
- 1885 – *Über die Eigenschaften monozyklischer und anderen damit verwandter Systeme*, Journal für reine und angewandte Matematik, v. 98, p. 68.
- 1895 – *On Certain Questions of the Theory of Gases*, Nature, v. 51, p. 413.
- 1896a – *Vorlesungen über Gastheorie, I Teil*, Leipzig. Trad. ingl.: *Lectures on Gas Theory*, New York, 1995.
- 1896b – *Entegegnung auf die Wärmethoretischen Betrachtungen des Hrn. E Zermelo*, Ann. d. Phys., v. 57, p. 773.
- 1897a – *Vorlesungen über die Principe der Mechanik*, Leipzig.
- 1897b – *Nochmals über die Atomistik*, Ann. d. Phys. u. Chem., v. 61, p. 790. Trad. it. in: L. Boltzmann, *Modelli matematici, fisica e filosofia*, Torino, 1999, p. 75.
- 1899 – *Über die Grundprinzipien und Grundgleichungen der Mechanik*, testo di due lezioni tenute alla Clark University. Trad. it. in: L. Boltzmann, *Modelli matematici, fisica e filosofia*, Torino, 1999, p. 129.
- 1904 – *Über statistische Mechanik*, conferenza tenuta al congresso scientifico di St. Louis. Trad. it. in: L. Boltzmann, *Modelli matematici, fisica e filosofia*, Torino, 1999, p. 195.
- 1909 – *Wiss. Abhandlungen*, 3 voll., Leipzig.
- 1999 – *Modelli matematici, fisica e filosofia*, Torino.

E. Boncinelli

- 2000 – *Fisica e biologia: la dimensione temporale del riduzionismo*, in: in: G.

Peruzzi. *Scienza e realtà. Riduzionismo e antiriduzionismo nelle scienze del Novecento*, Milano, p. 129.

G. Boniolo

1996 - *Filosofia della scienza: la chiusura di un ciclo?*, in: L. Geymonat, *Storia del pensiero filosofico e scientifico*, Milano, vol. VIII, p. 3.

M. Born

1949 – *Natural Philosophy of Cause and Chance*, Oxford. Trad. it.: *Filosofia naturale della causalità e del caso*, Torino, 1962.

1976 – *Fisica atomica*, Torino.

M. Born, W. Heisenberg e P. Jordan

1926 – *Zur Quantenmechanik II*, Zs. Physik, v. 35, p. 557. Trad. ingl. in Van der Werden 1966, p. 321.

M. Born e D.J. Hooton

1956 – *Statistical dynamics of multiply-periodic systems*, Proc. Camb. Phil. Soc., v. 52, p. 287.

M. Born e P. Jordan

1925 – *Zur Quantenmechanik*, Zs. Physik, v. 34, p. 858. Trad. ingl. in Van der Werden 1966, p. 277.

J. Bricmont

1995 – *Science of Chaos or Chaos in Science?*, Ann. N.Y. Acad. Sciences, v. 775, p. 131.

G.H. Bryan

1891 – *Report of a Committee, consisting of Messrs. J. Larmor and G.H. Bryan, on the present state of our knowledge of Thermodynamics, specially with regard to the Second Law. Part I – Researches relating to the connection of the Second Law with Dynamical Principles. Drawn up by G.H. Bryan*, Reports of the British Association for the Advancement of Science, 1891, p. 85.

S.J. Brush

1976 – *The kind of motion we call heat*, Amsterdam-New York-Oxford.

J.M. Burgers

1916 – *Adiabatic Invariants of Mechanical Systems*, Proc. Acad. Amsterdam, v. 25, pp. 849, 918, 1055. Trad. ingl. (parziale) in: Phil. Mag., v. 33 (1917), p. 514.

C. Callender

1999 – *Reducing thermodynamics to statistical mechanics: the case of entropy*,
J. Phil., v. 96, p. 348.

2001 – *Taking thermodynamics too seriously*, St. Hist. Phil. Mod. Phys., v. 32, p.
539.

N.R. Campbell

1920 – *Physics: The Elements*, Cambridge.

M. Campisi

2005 – *On the mechanical foundations of thermodynamics: The generalized
Helmholtz theorem*, St. Hist. Phil. Mod. Phys., v. 36, p. 275.

2008 – *Statistical mechanical proof of the second law of thermodynamics based
on volume entropy*, St. Hist. Phil. Mod. Phys., v. 39, p. 181.

2010 – *Derivation of the Boltzmann principle*, Am. J. Phys. v. 78, p 608.

B. Carazza e G.P. Guidetti

1976 – *Ehrenfest e il principio adiabatico*, in: AA.VV., *Contributi alla storia
della meccanica quantistica*, Pisa, p. 79.

F. Cardin e M.Favretti

2004 – *On the Helmholtz-Boltzmann thermodynamics of mechanical systems*,
Continuum Mech. and Thermod., v. 16, p. 15.

E. Castellani

2000 – *Riduzionismo e Emergenza. Una nuova prospettiva filosofica dalla fisica
delle particelle*, in: G. Peruzzi. *Scienza e realtà. Riduzionismo e
antiriduzionismo nelle scienze del Novecento*, Milano, p. 84.

2010 – *Emergenza e realtà*, Le Scienze, n. 505, p. 22.

P. Castiglione, M. Falcioni, A. Lesne, A. Vulpiani

2008 – *Chaos and Coarse Graining in Statistical Mechanics*, Cambridge, 2008.

C. Cercignani

1997 – *Ludwig Boltzmann e la meccanica statistica*, Pavia.

M. Cini

1999 – *Linguaggi delle scienze e livelli di realtà*, in: *La matematizzazione della
biologia* (a cura di P. Cerrai e P. Freguglia), Urbino.

P. Clark

2009 – *Atomism versus Thermodynamics*, in: C. Dowson (a cura di), *Method and appraisal in the Physical Science: the critical background to modern science, 1800-1905*, Cambridge, p. 41.

R. Clausius

1857 – *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen*, Ann. d. Phys. u. Chem., v. 100, p. 353. Trad. ingl. in: Phil. Mag. v. 14, p. 108.

1858 – *Über die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Molecülen Zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie*, Ann. d. Phys. u. Chem., v. 105, p. 239. Trad. ingl. in: Phil. Mag. v. 17, p. 81.

1865 – *Über die verschiedenen für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der Mechanischen Wärmetheorie*, Ann. d. Phys. u. Chem., v. 125, p. 353.

1871 – *On the Reduction of the Second Axiom of the Mechanical Theory of Heat to general Mechanical Principles*, Phil. Mag., v. 42, p. 161.

1872 – *On the connexion of the Second Proposition of the mechanical Theory of Heat with Hamilton's Principle*, Phil. Mag., v. 44, p. 365.

1879 – *Die Mechanische Wärmetheorie*, Braunschweig.

A. Compagner

1989 – *Thermodynamics as the continuum limit of statistical mechanics*, Am. J. Phys., v. 57, p. 106.

M.J.A. de Condorcet

1768 – *Essay d'Analyse*, Paris.

1785 – *Essai sur l'application de l'analyse à la probabilité des décisions: rendues à la pluralité des voix*, Paris.

H.C. Corben e P. Stehle

1950 – *Classical mechanics*, New York.

1960 – *Classical mechanics*, New York (2^a edizione).

S. D'Agostino

1985 – *The problem of the Link between Correspondence and Complementarity in Niels Bohr's Papers 1925-1927*, Riv. Sto. Sci, v. 2, p. 369.

M.L. Dalla Chiara

2000 – *Riduzioni e riduzionismo dal punto di vista logico*, in: G. Peruzzi. *Scienza e realtà. Riduzionismo e antiriduzionismo nelle scienze del Novecento*, Milano, p. 48.

E.E. Daub

1967 – *Atomism and Thermodynamics*, *Isis*, v. 58, p. 293.

1970 – *Maxwell's Demon*, *St. Hist. Phil. Sci.*, v. 1, p. 213.

A. De Morgan

1847 – *Formal Logic*, London.

K. Denbigh

1981 – *How subjective is entropy?*, *Chem. Brit.*, v. 17, p. 168.

P. Dessì

1989 – *L'ordine e il caso*, Bologna.

C.P. Dettmann e E.G.D. Cohen

2000 – *Microscopic chaos and diffusion*, *J. Stat. Phys.*, v. 101, p. 775.

2001 – *Notes on Chaos and Diffusion*, *J. Stat. Phys.*, v. 103, p. 589.

P.A.M. Dirac

1926 – *The fundamental equations of Quantum Mechanics*, *Proc. Roy. Soc. A*, v. 109, p. 642.

1930 – *The Principles of Quantum Mechanics*, Oxford. Trad. it.: *I principi della meccanica quantistica*, Torino, 1959.

1945 – *On the Analogy Between Classical and Quantum Mechanics*, *Rev. Mod. Phys.*, v. 17, p. 195.

P. Duhem

1906 – *La théorie physique: son objet et sa structure*, Paris. Trad. it.: *La teoria fisica: il suo oggetto e la sua struttura*, Bologna, 1978.

P. Ehrenfest

1911 – *Welche Züge der Lichtquantenhypothese spielen in der Theorie der Wärmestrahlung eine wesentliche Rolle?*, *Ann. d. Phys.*, v. 36, p. 91.

1913 – *A mechanical theorem of Boltzmann and its relation to the theory of energy quanta*, *Proc. Amsterdam Acad.*, v. 16, p. 591.

1914 – *Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeiten Theorem. I*, *Phys.*

Zeits., v. 15, p. 657.

1916a – *On adiabatic changes of a system in connection with the quantum theory*, Proc. Amsterdam Acad., v. 19, p. 576.

1916b – *Adiabatic Invariants and the Theory of Quanta*, Proc. Amsterdam Acad., v. 25, p. 412. Trad. ingl. in: Phil. Mag., v. 33 (1917), p. 500.

T. Ehrenfest-Afanassieva

1925 – *On a misconception in the probability theory of irreversible processes*, Proc. Acad. Amsterdam, v. 28, p. 732.

P. Ehrenfest e T. Ehrenfest-Afanassieva

1907 – *Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem*, Phys. Zeit., v. 8, p. 311.

1912 – *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, in: *Encyclopädie d. mathematischen Wissenschaften* (a cura di F.Klein e C.Müller), p. 4, fasc. 6, Leipzig. Trad. ingl.: *The conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics* (a cura di M.J. Moravcsik) Ithaca, 1959.

A. Einstein

1904 – *Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme*, Ann. d. Phys., v. 14, p. 354. Trad. it. in: A. Einstein, *Opere scelte*, Torino, 1988, p.109.

1905 – *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*, Ann. d. Phys., v. 17, p. 132. A. Einstein, *Opere scelte*, Torino, 1988, p.118.

W.A. Fedak e J.J. Prentis

2002 – *Quantum jumps and classical harmonics*, Am. J. Phys., v. 70, p. 332.

B. Ferretti

1967 – *Sui principi della termodinamica*, Il Giornale di Fisica, v. 8, p. 25.

P.K. Feyerabend

1965 – *On the 'Meaning' of Scientific Terms*, J. of Phil., v. 62, p. 266.

R.P. Feynman

1948 – *Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics*, Rev. Mod Phys., v. 20, p. 367.

D. Finkelstein

1962-63 – *The logic of quantum physics*, Trans. N. Y. Acad. Sci., v. 25, p. 621.

H.J. Folse

1985 – *The philosophy of Niels Bohr*, Amsterdam.

M.C. Galavotti

2000 – *Probabilità*, Milano.

L. Geymonat e D. Costantini

1982 – *Filosofia della probabilità*, Milano.

G. Ghirardi

1997 – *Un'occhiata alle carte di Dio*, Milano.

E.R.A. Giannetto

2005 – *Saggi di Storie del Pensiero Scientifico*, Bergamo.

J.W. Gibbs

1902 – *Elementary Principles in Statistical Mechanics: Development with Special Reference to the Rational Foundations of Thermodynamics*, New Haven.

R. Gilmore

1985 – *Uncertainty relations of statistical mechanics*, Phys. Rev. A, v. 31, p. 3237.

G. Giordano

2012 – *Storie di concetti*, Firenze.

H. Goldstein

1971 – *Meccanica classica*, Bologna.

H. Grad

1949 – H. Grad, *On the Kinetic Theory of rarefied Gases*, Comm. Pure Appl. Math., v. 2, p. 325.

1958 – *Principles of the Kinetic Theory of Gases*, in: S. Flugge (a cura di), *Handbuch der Physik*, Berlin, 1958, vol XII, p. 205.

1967 – *Levels of Description in Statistical Thermodynamics and Thermodynamics*, in: M. Bunge (ed.), *Delaware Seminar in the Foundations of Physics*, New York, 1967, p.49.

I. Hacking

1975 – *The Emergence of Probability*, Cambridge. Trad. it.: *L'emergenza della probabilità*, Milano, 1987.

1990 – *The Taming of Chance*, Cambridge. Trad. it.: *Il caso domato*, Milano

1994.

P.A. Hanle

1979 – *Indeterminacy before Heisenberg: the Case of Franz Exner and Erwin Schrödinger*, *Hist. St. Phys. Sci.*, v. 10, p. 225.

G.Q. Hassoun e D.H. Kobe

1989 – *Synthesis of the Planck and Bohr formulations of the correspondence principle*, *Am. J. Phys.*, v. 57, p. 658.

W. Heisenberg

1925 – *Über quantentheoretische Umdeutung kinematischer und mechanischer Beziehungen*, *Zs. Phys.*, v. 33, p. 879. Trad. ingl. in: Van der Werden 1966, p. 261.

1927 – *Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik*, *Zs. Phys.*, v. 43, p. 172. Trad. it. in: W. Heisenberg, *Indeterminazione e realtà*, Napoli, 2002, p. 47.

H. von Helmholtz

1884 – *Principien der Statik monocyclischer Systeme*, *Journal für reine und angewandte Mathematik*, v. 97, p. 111 e p. 179.

1886 – *Über die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung*, *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, v. 100, p. 137 e p. 213. Trad. it.: *Sul significato fisico del principio di minima azione*, in: *Opere*, Torino, 1967, p. 653.

P. Hertz

1910 – *Über die mechanischen Grundlagen der Thermodynamik*, *Ann. d. Phys.*, v. 33, p. 225 e p. 537.

M.B. Hesse

1966 – *Models and Analogies in Science*, Notre Dame. Trad. it: *Modelli e analogie nella scienza*, Milano, 1980.

E.N. Hiebert

1975 – *The Energetics Controversy and the New Thermodynamics*, in: D.H.D. Roller (a cura di), *Perspectives in the History of Science and Technology*, Norman, p. 67.

J. Hilgevoord

1996a – *The uncertainty principle for energy and time*, Am. J. Phys., v. 64, p. 1451.

1996b – *The uncertainty principle for energy and time. II*, Am. J. Phys., v. 66, p. 396.

H. Höffding

1905 – *On analogy and its philosophical importance*, Mind, v. 14, p. 199.

K. Huang

1963 – *Statistical Mechanics*, London. Trad. it. della 2^a edizione: *Meccanica statistica*, Bologna, 1997.

D. Hume

1739 – *A Treatise of Human Nature: Being an Attempt to introduce the experimental Method of Reasoning into Moral Subjects*, Vol. I, London.

J. Hurley

1980a – *Resolution of the time-asymmetry product*, Phys. Rev. A, v. 22, p. 1205.

1980b – *Time asymmetry paradox*, Phys. Rev. A, v. 23, p. 268.

A. Janik e S. Toulmin

1973 – *Wittgenstein's Vienna*, New York. Trad. it.: *La grande Vienna*, Milano, 1975.

O.D. Johns

1989 – *Canonical transformations with time as a coordinate*, Am. J. Phys., v. 57, p. 204.

M.Kac

1947 – *Random walk and the theory of Brownian motion*, Am. Math. Monthly, p. 369.

J.G. Kemeny e P. Oppenheim

1956 – *On Reduction*, Phil. Studies, v. 7, p. 6.

C. Kittel

1988 – *Temperature fluctuation: an oxymoron*, Phys. Today, n. 5, p. 93.

A.I. Khinchin

1949 – *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, New York.

M.J. Klein

1956 – *Entropy and the Ehrenfest urn model*, Physica, v. 22, p. 569.

- 1970 – *Maxwell, His Demon, and the Second Law of Thermodynamics*, Am. Sci., v. 58, p. 84.
- 1972 – *Mechanical Explanation at the End of the Nineteenth Century*, Centaurus v. 17, p. 58.
- 1973 – *The development of Boltzmann's statistical ideas*, Acta Phys. Austr., Suppl. X, p. 53.
- 1974 – *Boltzmann, monocycles and mechanical explanation*, in: R.J.Seeger e R.S.Cohen (a cura di), *Philosophical Foundations of Science*, Dodrecht, p. 155.
- K.W.F. Kohlrausch e E. Schrödinger
- 1926 – *Das Ehrenfestsche Modell der H-Kurve*, Phys. Zeits., v. 27, p. 306.
- T.S. Kuhn
- 1962 – *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago. Trad. it.: *La struttura delle rivoluzioni scientifiche*, Torino, 1969.
- 1978 – *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity 1894-1912*, Oxford-New York. Trad. it.: *Alle origini della fisica contemporanea*, Bologna, 1981).
- M. Jammer
- 1974 – *The philosophy of quantum mechanics*, New York.
- L.D. Landau e E.M. Lifschitz
- 1959 – *Statistical Physics*, London. Trad. it.: *Fisica statistica*, Roma, 1978.
- O.E. Lanford III
- 1975 – *Time evolution of Large Classical Systems*, in: (a cura di J. Moser) *Dynamical Systems, Theory and Applications*, Berlin, 1975.
- 1981 – *The hard sphere gas in the Boltzmann-Grad limit*, Physica A, v. 106, p. 70.
- P.S. de Laplace
- 1812 – *Théorie analytique de la probabilité*, Paris. Trad. it. (parziale) in Laplace 1967, p. 215.
- 1814 – *Essai philosophique sur la probabilité*, Paris. Trad. it. della quinta edizione (1825) in Laplace 1967, p. 233.
- 1967 – *Opere*, Torino (a cura di O. Pesenti Cambursano).
- D. A. Lavis
- 2005 – *Boltzmann and Gibbs: an attempted reconciliation*, St. Hist. Phil. Mod.

Phys., v. 36, p. 245.

2008 – *Boltzmann, Gibbs and the Concept of Equilibrium*, Phil. Sci., v. 75, p. 682.

H.S. Leff

1995 – *Thermodynamic insights from a one-particle gas*, Am. J. Phys., v. 63, p. 895.

C. Liu

1999 – *Explaining the Emergence of Cooperative Phenomena*, Phil. Sci, v. 66 (supplemento), p. S92.

H. A. Lorentz

1905 – *The motion of electrons in metallic bodies*, Proc. Amst. Acad., v. 7 pp. 438, 585 e 684.

K.Z. Lorenz

1973 – *Die Rückseite des Spiegels – Versuch einer Naturgeschichte menschlichen Erkennens*, München. Trad. it.: *L'altra faccia dello specchio – Per una storia naturale della conoscenza*, Milano, 1991.

J. Loschmidt

1869 – *Der zweite Satz der mechanischen Wärmetheorie*, Wien. Ber. II, v. 59, p. 395.

1876-77 – *Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft*, Wien. Ber. II, v. 73, p. 128 e p. 366; v. 75, p. 287; v. 76 p. 209.

E. Mach

1883 – *Die Mechanik in ihrer Entwicklung historisch-kritisch dargestellt*, Leipzig. Trad. it.: *La meccanica nel suo sviluppo storico-critico*, Torino, 1977.

1905 – *Erkenntnis und Irrtum*, Leipzig. Trad. it.: *Conoscenza ed errore*, Torino, 1982.

B. Mandelbrot

1956 – *An outline of a purely phenomenological theory of statistical thermodynamics: I. canonical ensembles*, IRE Transactions (Information Theory), p. 190.

J.C. Maxwell

1860 – *Illustrations of the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Mag., v. 19, p. 19 e v. 20, p. 21.

1866 – *On the Dynamical Theory of Gases*, Phil. Mag., v. 32, p. 390 e v. 35, p. 129 e p. 185.

1870 – *Address to the Mathematical and Physical Sections of the British Association*, Brit. Ass. Rep., v. 40.

1872 – *The Theory of Heat*, London.

1873 – *A discourse on molecules*, Phil. Mag., v. 46, p. 453.

1878 – *Tait's Thermodynamics (II)*, Nature, v. 17, p. 278.

1879 – *On stresses in rarefied gases arising from inequalities in temperature*, Phil. Trans., v. 170, p. 231.

E. Melandri

1968 – *La linea e il circolo*, Bologna; seconda edizione: Macerata 2004.

A. Messiah

1999 – *Quantum Mechanics*, Amsterdam.

E. Morin

1977 – *La Méthode. 1. La Nature de la Nature*, Paris. Trad. it.: *Il metodo. 1. La natura della natura*, Milano.

1990 – *Introduction à la pensée complexe*, Paris. Trad. it.: *Introduzione al pensiero complesso*, Milano.

A. Münster

1969 – *Statistical thermodynamics*, vol. 1, Berlin.

E. Nagel

1961 – *The structure of Science*, New York. Trad. it.: *La struttura della scienza*, Milano, 1968.

L. Navarro e E. Pérez

2004 – *Paul Ehrenfest on the Necessity of Quanta (1911): Discontinuity, Quantization, Corpuscularity and Adiabatic Invariance*, Arch. Hist. Exact Sci., v. 58, p. 97.

2006 – *Paul Ehrenfest: The Genesis of the Adiabatic Hypothesis, 1911-1914*, Arch. Hist. Exact Sci., v. 60, p. 209.

D. Neri

1986 – *Una nota su come Ehrenfest giunse alla formulazione del principio adiabatico*, Riv. St. Sci., v. 3, p. 375.

1987 – *Indistinguishability of Particles and Complementarity in Statistical Thermodynamics*, Nuovo Cim., v. 99B, p. 155.

1993 – *Inter-theory relations and foundations of physics: the case of statistical thermodynamics and classical thermodynamics*, Ann. Fond. L. de Broglie, v. 18, p. 327.

D. Neri e V. Innocenti Sedili

2006 – *Entropia: un modello statistico per Microsoft Excel*, La didattica delle scienze, n. 249, p. 24.

E.T. Olsen

1993 – *Classical Mechanics and Entropy*, Found. Phys. Letters, v. 6, p. 327.

C. Perelman e L. Olbrecht-Tyteca

1958 – *Traité de l'argumentation. La nouvelle rhétorique*, Paris. Trad. it.: *Trattato dell'argomentazione. La nuova retorica*, Torino, 1966.

J. Perrin

1913 – *Les atomes*, Paris.

M.A. Peterson

1979 – *Analogy between thermodynamics and mechanics*, Am. J. Phys., v. 47, p. 488.

S. Petruccioli

1987 – *Significato teorico e implicazioni metaforiche del Principio di Corrispondenza*, in: M. La Forgia e S. Petruccioli (a cura di), *Rappresentazione e oggetto dalla fisica alle altre scienze*, Roma, p. 35.

M. Plancherel

1913 – *Beweis der Unmöglichkeit ergodischer mechanischer Systeme*, Ann. d. Phys., v. 42, p. 1061. Trad. ingl. in: S.G. Brush, *The Kinetic Theory of Gases*, London, 2003, p. 521.

M. Planck

1882 – *Verdampfen, Schmelzen und Sublimieren*, Ann. d. Phys., v. 15, p. 446.

1933 – *Wege zur physikalische Erkenntnis*, Leipzig. Trad. it. in: *La conoscenza*

del mondo fisico, Torino, 1993.

1948 – *Wissenschaftliche Selbstbiographie*, Leipzig. Trad. it in : *La conoscenza del mondo fisico*, Torino, 1993.

J.H. Poincaré

1889 – *Sur le tentative d'explication mécanique des principes de la Thermodynamique*, Compt. Rend. Acad. Sci., v. 108, p. 550.

1890 – *Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique*, Acta Math., v. 13, p. 1; anche in: *Oeuvres de Henri Poincaré*, Paris, 1952, vol. VII, p. 262.

1893 – *Le mécanisme et l'expérience*, Revue de Metaphysique et de Morale, v. 1, p. 534.

1899 – *Réflexions sur le calcul des probabilités*, Rev. Gen. d. Sci. Pure et Appliquée, p. 262.

1902 – *La science et l'hypothèse*, Paris. Trad. it.: *La scienza e l'ipotesi*, Bari, 1989.

1906 – M. Poincaré's 'Science et hypothèse', Mind, v. 15, p. 141.

1907 – *Le hasard*, Revue du Mois, v. 3, p. 257. Trad. it.: *Il caso*, in: J.H. Poincaré, *Geometria e caso. Scritti di matematica e fisica*, Torino, 1995, p. 105.

S.D. Poisson

1835 – *Théorie mathématique de la chaleur*, Paris.

1837 – *Recherches sur la probabilité des jugements...*, Paris.

K.R. Popper

1957 – *The Aim of Science*, Ratio, v. 1, p. 24. Trad. it in: *Scienza e filosofia*, Torino, 1969, p. 49.

1972 – *Objective knowledge*, Oxford. Trad. it.: *Conoscenza oggettiva: un punto di vista evoluzionistico*, Roma, 1975.

1982 – *Postscript to the Logic of Scientific Discovery – vol. III: Quantum Theory and the Schism in Physics*, London. Trad. it.: *Poscritto alla Logica della scoperta scientifica – vol. III: La teoria dei quanti e lo scisma nella fisica*, Milano, 1984.

G. Priest, R. Routley, J. Norman

1989 – *Paraconsistent logic : essays on the inconsistent*, Munchen-Wien.

I. Prigogine

1980 – *From Being to Becoming. Time and Complexity in the Physical Sciences*, San Francisco. Trad. it.: *Dall'essere al divenire. Tempo e complessità nelle scienze fisiche*, Torino, 1986.

1996 – *La fin des certitudes. Temps, chaos et les lois de la nature*, Paris. Trad. it.: *La fine delle certezze. Il tempo, il caos e le leggi della natura*, Torino, 1997.

I. Prigogine e I. Stengers

1985 – *Order Out of Chaos*, London.

W.V.O. Quine

1964 – *Ontological Reduction and the World of Numbers*, J. of Phil., v. 61, p. 209.

J. Renn

2006 – *Auf den Schultern von Riesen und Zwergen. Einstein unvollendete Revolution*, Weinheim. Trad. it.: *Sulle spalle di giganti e nani*, Torino 2012.

A. Rey de Luna e M. Zamora

1986a – *Canonical formalism in equilibrium thermodynamics*, J. Chem. Phys., v. 84, p. 4612.

1986b – *Canonical formalism in equilibrium thermodynamics. II. Homogeneity, stability, and generalized Maxwell relations*, J. Chem. Phys., v. 84, p. 4619.

F. Rohrlich

1988 – *Pluralistic ontology and theory reductions in the physical sciences*, Brit. J. Phil. Sci., v. 39, p. 295.

L. Rosenfeld

1955 – *On the foundations of statistical thermodynamics*, Acta Phys. Pol., v. 14, p. 3.

1962 – *Question of Irreversibility and Ergodicity*, in: *Proc. Enrico Fermi School of Physics*, course XIV, New York, p. 1.

A. Rosenthal

1913 – *Beweis der Unmöglichkeit ergodischer Gassysteme*, Ann. d. Phys., v. 42, p. 796. Trad. ingl. in: S.G. Brush (a cura di), *The Kinetic Theory of Gases*, London, 2003, p. 513.

B. Russell

1961 – *A History of Western Philosophy And Its Connection with Political and Social Circumstances from the Earliest Times to the Present Day*, London. Trad. it.: *Storia della filosofia occidentale*, Milano, 1991.

O. Sackur

1911 – *Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme*, Ann. d. Physik, v. 36, p. 958.

K.F. Schaffner

1967 – *Approaches to reduction*, Phil. Sci., v. 34, p. 137.

F. Schlögl

1988 – *Thermodynamic uncertainty relations*, J. Phys. Chem. Solids, v. 49, p. 679.

E. Schrödinger

1926a – *Quantisierung als Eigenwertproblem. I*, Ann. d. Phys., v. 79, p. 361. Trad. ingl. in Schrödinger 1982, p. 1.

1926b – *Quantisierung als Eigenwertproblem. II*, Ann. d. Phys. v. 79, p. 489. Trad. ingl. in: Schrödinger 1982, p. 13.

1926c – *Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen*, Ann. d. Phys., v. 79, p. 734. Trad. ingl. in Schrödinger 1982, p. 45.

1926d – *Quantisierung als Eigenwertproblem. III*, Ann. d. Phys., v. 80, p. 437. Trad. ingl. in Schrödinger 1982, p. 62.

1926e – *Quantisierung als Eigenwertproblem. IV*, Ann. d. Phys. v. 81, p. 109. Trad. ingl. in Schrödinger 1982, p. 102.

1944 – *The Statistical Law in Nature*, Nature, v. 153, p. 704. Trad. it. in: *Termodinamica statistica*, Torino, 1961, p. 145.

1982 – *Collected Papers on Wave Mechanics*, Providence.

G.L. Sewell

1986 – *Quantum Theory of Collective Phenomena*, Oxford.

C. Smith e M. Norton-Wise

1989 – *Energy and Empire*, Cambridge.

L. Sklar

1976 – *Thermodynamics, statistical mechanics and the complexity of reductions*, in: R.S. Cohen et al. (eds.), *Proc. of the Biennial Meeting of the Phil of Science Ass. 1974*, Dodrecht, p. 15.

1993 – *Physics and chance*, Cambridge.

1999 – *The reduction (?) of thermodynamics to statistical mechanics*, *Phil. Studies*, v. 95, p. 187.

J. Stephenson

1983 – *Energy and temperature fluctuations*, *Physica A*, v. 117, p. 593.

R.J. Strutt

1924 – *John William Strutt*, London.

C. Szily

1872 – *On Hamilton's Principle and the Second Proposition of the Mechanical Theory of Heat*, *Phil. Mag.*, v. 43, p. 339.

1873 – *On Hamilton's Dynamic Principle in Thermodynamics*, *Phil. Mag.*, v. 45, p. 426.

G. Tagliaferri

1985 – *Storia della fisica quantistica*, Milano.

H. Tetrode

1912 – *Die chemische Konstante der Gase und das elementare Wirkungsquantum*, *Ann. d. Physik*, v. 38, p. 434; Errata-corrige: *ibid.* v. 39, p. 255.

W. Thomson

1874 – *Kinetic theory of the dissipation of energy*, *Nature*, v. 9, p. 441.

M. Toda, R. Kubo, N. Saitô

1992 – *Statistical Physics I*, Berlin.

R.C. Tolman

1938 – *The Principles of Statistical Mechanics*, Oxford.

S.E. Toulmin

1958 – *The Uses of Argument*, Cambridge. Trad. it: *Gli usi dell'argomentazione*, Torino, 1975.

1972 – *Human understanding*, Princeton.

J. Turner

1955 – *Maxwell on the method of physical analogy*, Br. J. Phil. Sci., v. 6, p. 226.

J. Uffink

2007 – *Compendium of the foundations of classical statistical physics*, in: J. Butterfield e J. Earman (a cura di), *Philosophy of Physics*, Amsterdam, 2007 (philsci-archive.pitt.edu/archive/00002691/).

J. Uffink e J. van Lith

1999 – *Thermodynamic uncertainty relations*, Found. Phys., v. 29, p. 655.

B.L. Van der Werden

1966 – *Sources of Quantum Mechanics*, New York.

B.C. van Fraassen

2006 – *Structure. Its shadow and substance*, Br. J. Phil. Sci., v. 57, p. 275.

J. van Lith

1999 – *Reconsidering the Concept of Equilibrium in Classical Statistical Mechanics*, Phil. Sci., v. 66, p. S107.

A.C. Varzi

2010 – *Il mondo messo a fuoco: storie di allucinazioni e miopie filosofiche*, Roma-Bari.

P.B.M. Vranas

1998 – *Epsilon-Ergodicity and the Success of Equilibrium Statistical Mechanics*, Phil. Sci., v. 65, p. 688.

C.F. von Weizsäcker

1955 – *Komplementarität und Logik*, Die Naturwissenschaften, v. 42, p. 521.
Trad. it. in: *L'immagine fisica del mondo*, Milano, 1967, p. 314.

L. Wittgenstein

1922 – *Logisch-philosophische Abhandlung*, London. Trad. it.: *Tractatus logico-philosophicus*, Torino, 1989.

J. Worrall

1989 – *Structural realism: The best of both worlds?*, Dialectica, v. 43, p. 99.

E. Zermelo

1896 – *Über eine Satze der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie*, Ann. d. Phys., v. 57, p. 793.