

Ludvig Boltzmann: dalla Termodinamica alla Meccanica Statistica



Lezione di Storia della Fisica ed Epistemologia

Prof. A. Rapisarda

La rivoluzione industriale e le prime macchine a vapore

Dalla metà del 1700 alla metà del 1800 l'Europa viene investita dalla **Rivoluzione industriale**

La rivoluzione scientifica iniziata con Galileo favorì lo sviluppo di applicazioni tecnologiche che fecero sviluppare la produzione di prodotti manifatturieri e fecero nascere le prime industrie, inizialmente prima nel settore tessile e poi in quello metallurgico.

Le nazioni che furono maggiormente investite furono la Gran Bretagna e la Francia e poi a seguire Germania, Stati Uniti e Giappone.

In questo periodo nacque anche la classe operaia e si svilupparono le prime macchine a vapore

Le prime macchine a vapore comparvero agli inizi dell'800 in Inghilterra come sostituto meccanico del cavallo per il traino di convogli di carrelli di carbone nelle miniere.

Nel febbraio **1804**, grazie all'ingegnere inglese **Richard Trevithick**, si vide la prima locomotiva a vapore correre su dei binari alla testa di un convoglio merci e passeggeri. La locomotiva trainava 5 vagoni, in grado di trasportare 70 persone e 10 tonnellate di ferro ad una velocità media di circa 3 miglia orari. La locomotiva era però molto pesante e dopo i primi viaggi ruppe i binari

Si dovette poi attendere il 19 febbraio **1831**, perché in **Pennsylvania** facesse il suo primo viaggio di prova la prima locomotiva a vapore davvero funzionante



Ritratto dell'ingegnere inglese Richard Trevithick.

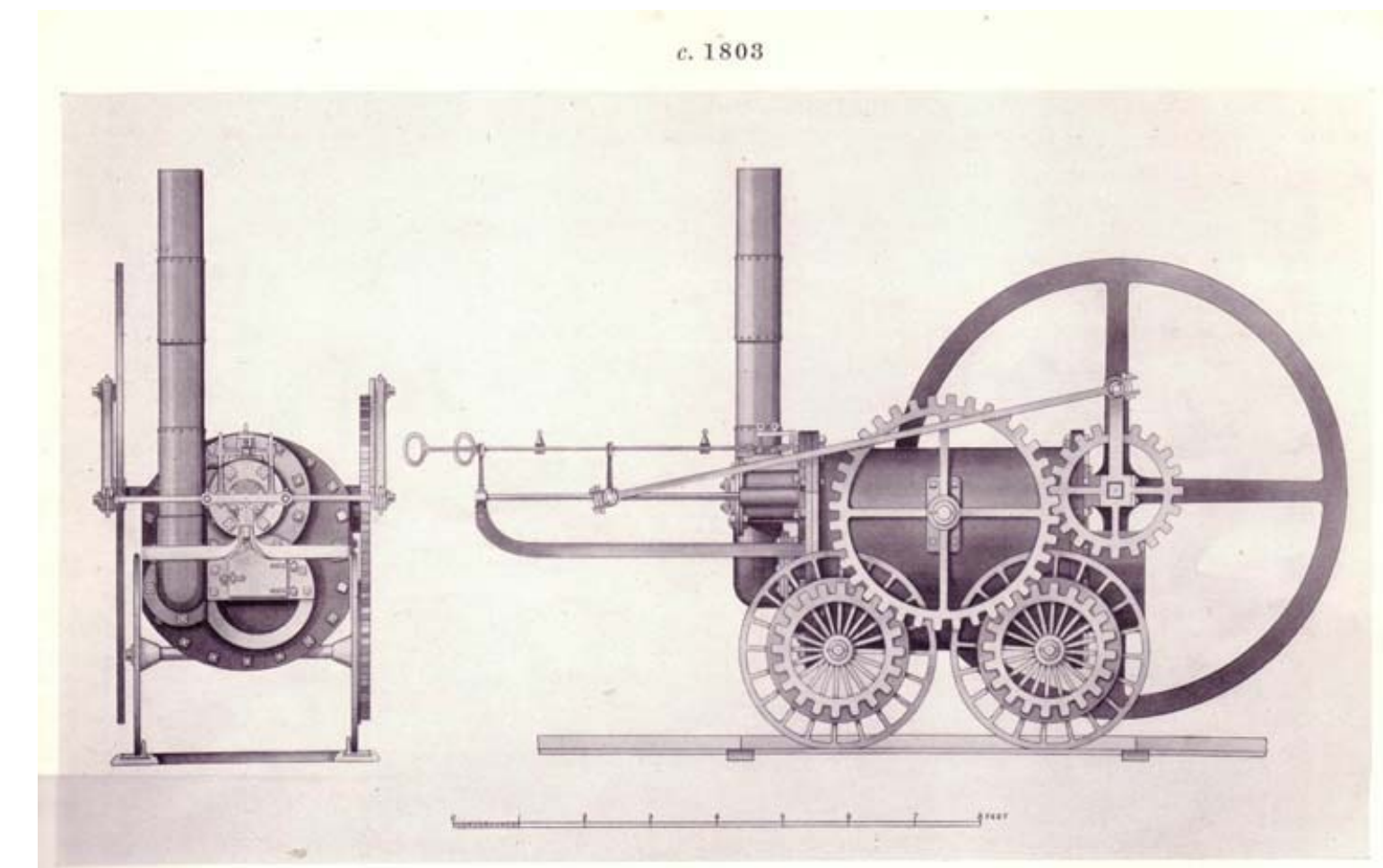


Immagine della prima locomotiva a vapore

La nascita della termodinamica

Quindi a partire dai primi dell'800 si cominciò a sfruttare l'energia termica prodotta dai combustibili fossili, ma non era chiaro ancora la vera natura del calore e quali fossero i processi fisici in atto

Inizialmente si parlava di **Calorico** come se fosse un fluido scambiato fra i corpi.

Il fisico e matematico francese **Pierre Simon Laplace** introdusse un modello in cui ogni **particella** di un **gas** era circondata da un'“atmosfera” di calorico; in questo modo durante il loro movimento e mediante gli **urti**, le particelle di gas potevano acquistare o cedere calorico, variando così le proprie qualità termiche. **Tutti i modelli proposti erano concordi nell'ipotizzare che il calorico fosse una quantità conservata in qualsiasi fenomeno fisico.** Il calorico era visto come qualcosa che permetteva la generazione di **lavoro** passando da un corpo ad alta temperatura ad un altro a temperatura più bassa, ma rimanendo inalterato.

Nel corso del XVII e XVIII secolo si formarono le distinzioni concettuali fondamentali per uno studio corretto dei fenomeni fisici. **La prima importante distinzione fisica fu quella tra calore e temperatura. Inizialmente questi termini erano usati in modo improprio o come sinonimi.**

In effetti già **Evangelista Torricelli** (1608-1647) aveva distinto il concetto di temperatura costruendo un termometro ad alcol. Importante fu anche il ruolo del chimico scozzese **Joseph Black** (1728-1799). Costui descrisse per primo il **calore** come entità fisica definita e misurabile e osservò che, per spiegare il **cambiamento di aggregazione di materia**, era necessario introdurre una nuova grandezza che egli chiamò “**calore latente**”. Black definì questa grandezza come il calore necessario per far aumentare la temperatura di una libbra di acqua di 1 °F.

Fu l'ingegnere francese **Sadi Carnot** nel 1824 il primo a dimostrare che si può ottenere lavoro dallo scambio di **calore** tra due sorgenti a temperature differenti. Attraverso il **teorema di Carnot** e la **macchina ideale di Carnot** quantificò questo lavoro e introdusse il concetto di rendimento termodinamico.

Nel 1848 **Lord William Thomson, barone Kelvin** (1824-1907), comunemente noto come **Lord Kelvin**, utilizzando la macchina di Carnot, introdusse il concetto di **temperatura termodinamica effettiva** e a lui si deve un enunciato del secondo principio della termodinamica.

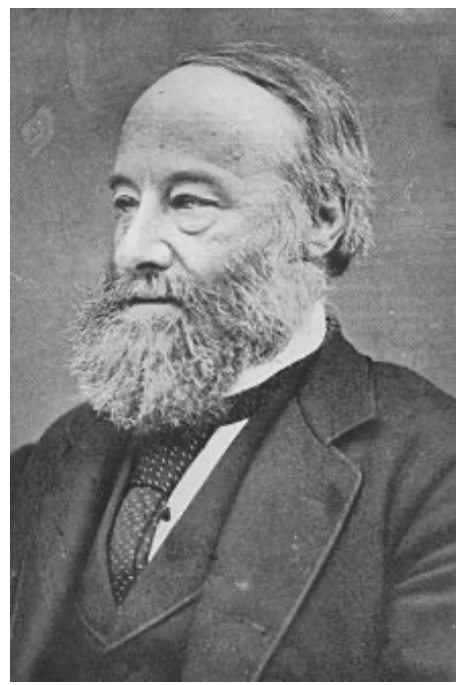
Nel 1850 **James Prescott Joule** (1818-1889) dimostrò la corrispondenza fra calore e lavoro con il suo famoso esperimento del mulinello meccanico

Nel 1855 **Clausius** (1822-1888) introdusse la sua disuguaglianza per riconoscere i **processi reversibili** da quelli **irreversibili**, l'**equazione di stato dei gas perfetti** e la funzione di stato **entropia**.

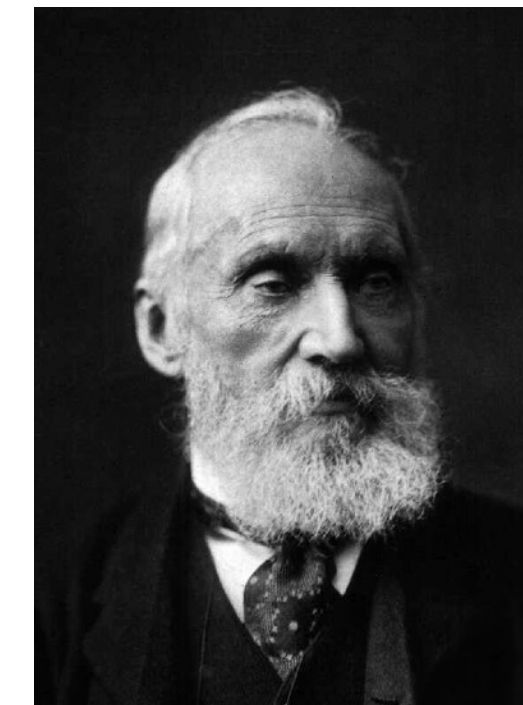
Il caso della termodinamica è emblematico nella storia della scienza. Le applicazioni pratiche hanno precorso la teoria stessa: **prima è stata ideata la macchina a vapore, poi è stato sistematizzato il suo funzionamento teorico attraverso i suoi principi di base.**



Nicolas Léonard Sadi Carnot
(1796 –1832)



James Prescott Joule (1818-1889)

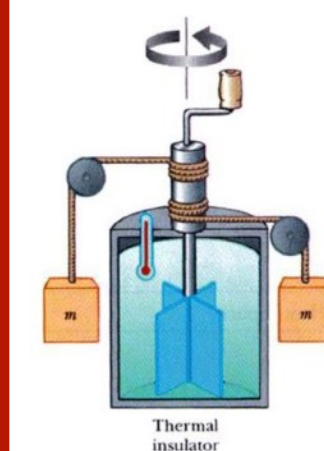


William Thomson, Lord Kelvin
(1824-1907)



Rudolf Julius Emanuel Clausius
(1822-1888)

L'Esperimento di Joule



- Joule provò l'equivalenza tra calore e lavoro meccanico

Il lavoro eseguito per far ruotare le pale, causa un aumento della temperatura dell'acqua

- Joule mostrò anche che la quantità di calore prodotto era proporzionale alla quantità di lavoro

Termodinamica

La Termodinamica è una teoria fenomenologica che studia le trasformazioni di stato fra corpi macroscopici al variare di Temperatura, Volume e Pressione

Si basa su **4 principi fondamentali**

Principio 0: *Due corpi in contatto termico fra loro hanno la stessa temperatura*

1° Principio: *L'Energia di un sistema isolato si conserva*

2° Principio: *Il calore fluisce naturalmente da un corpo caldo ad uno più freddo
o anche*

L'Entropia di un sistema isolato tende sempre ad aumentare (Freccia del tempo)

3° Principio: *L'Entropia alla temperatura dello zero assoluto è nulla*

La **Termodinamica** è una **teoria estremamente solida** che nel tempo ha trovato numerosi legami con altre discipline come la chimica, la biologia e la scienza dell'informazione.

Della solidità della Termodinamica era fermamente convinto **Einstein** che diceva
"La Termodinamica è la sola teoria fisica di contenuto universale che non sarà mai sovvertita"

Breve cronologia della vita di Boltzmann

- Nasce a Vienna in Austria nel **1844** in una famiglia benestante
- Studia fisica a Vienna e nel 1866, a 22 anni, prende il dottorato con **Josef Stefan** di cui poi diventa assistente
- Nel **1869** ottiene la cattedra di fisica a Graz (seconda città austriaca per importanza)
- Nel **1873** vince la cattedra di matematica a Vienna
- Nel **1876** sposa Henriette von Aigentler, da cui avrà 3 figlie e 2 figli e ritorna a Graz (dove passa i prossimi 14 anni)
- Nel **1878** diventa Preside di Facoltà a Graz
- Nel **1887** è Rettore a Graz e poi diventa consigliere del Governo
- Nel **1889** muore il figlio Ludwig a 11 anni di appendicite ed inizia un periodo di depressione, vuole lasciare Graz
- Nel **1890** vince la cattedra di fisica teorica a Monaco e poi nel 1893 ottiene la cattedra di fisica a Vienna che era stata di Stefan
- Nel **1895** diventa socio straniero dell'Accademia dei Lincei
- Nel **1899** viaggia negli Stati Uniti e riceve una laurea honoris causa nel Massachussets
- Nel **1900** vince la cattedra di fisica teorica a Lipsia e subito dopo di nuovo a Vienna, dopo il ritiro di Mach per ragioni di salute
- Nel **1905** fa un altro viaggio negli Stati Uniti, descritto nel libro “*Viaggio di un professore tedesco all'Eldorado*”
- Il 5 settembre del **1906**, a 62 anni, muore suicida a Duino, vicino Trieste, durante una vacanza di famiglia. Era ormai molto miope e soffriva di attacchi d'asma oltre ad avere frequenti crisi depressive



Boltzmann a 24 anni



Boltzmann a 31 anni



Boltzmann con la sua famiglia a Graz nel 1886



Boltzmann a 58 anni professore a Vienna

Il Periodo di Graz e l'equazione del trasporto

Durante il suo primo periodo a Graz, Boltzmann lavora intensamente e nel **1872**, l'anno prima di andare poi a Vienna, pubblica sugli Atti della Accademia Imperiale delle Scienze un suo lavoro molto importante dal titolo "**Further researches on the thermal equilibrium of gas molecules**".

E' proprio in questo lavoro che introduce la sua famosa equazione del trasporto che prenderà poi il suo nome.

In questo stesso articolo fornisce una **prova della irreversibilità della fisica macroscopica in termini di probabilità**



Boltzmann a 31 anni

Boltzmann è stato un grandissimo scienziato, riconosciuto come tale anche dai suoi contemporanei

Ma ebbe parecchi oppositori e **dovette lottare fortemente per far passare le sue idee**, riconosciute poi da tutti valide solo dopo la sua morte

Si può dire che sia stato lo **scienziato che fece da ponte fra la fisica dell'800 e quella del 900**

Nonostante non vide la nascita della meccanica quantistica e della relatività,

**collegò il mondo macroscopico con quello microscopico,
la termodinamica con la fisica atomica**

Contributi di Boltzmann e la sua eredità

- Boltzmann è uno dei padri fondatori della meccanica statistica
- Sviluppa la teoria cinetica dei gas ed equazione del trasporto che prende il suo nome
- Generalizza la distribuzione della velocità delle molecole trovata da Maxwell
- Dimostra il Teorema H che collega la teorica cinetica alla termodinamica
- $S = k_B \log W$ con W = numero di microstati che descrivono il sistema
- La sua costante k_B è una delle costanti fondamentali della fisica

$$k_B = 1,380\,649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad k_B = \frac{R}{N_A}$$

dove R è la costante universale dei gas e N_A è il numero di Avogadro

$$N_A = 6,02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Costante di Boltzmann

Annalen der Physik, vol. 309, n. 3, 1901, pp. 553–63

553

Sembra in effetti che il nome **costante di Boltzmann** si deve a **Planck** che la chiamò così in questo suo lavoro (qui a lato) (“*Sulla legge di distribuzione dell’energia nello spettro normale*”) in cui introdusse anche la sua costante h



9. Ueber das Gesetz
der Energieverteilung im Normalspectrum;
von **Max Planck**.

(In anderer Form mitgeteilt in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Sitzung vom 19. October und vom 14. December 1900, Verhandlungen 2. p. 202 und p. 237. 1900.)

Lo dice lo stesso Planck nella sua Nobel lecture del 1920



The Nobel Prize in Physics 1918

Max Planck

Share this



Max Planck

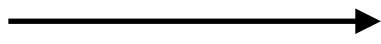
Nobel Lecture

(vedi [link](#))

Nobel Lecture, June 2, 1920

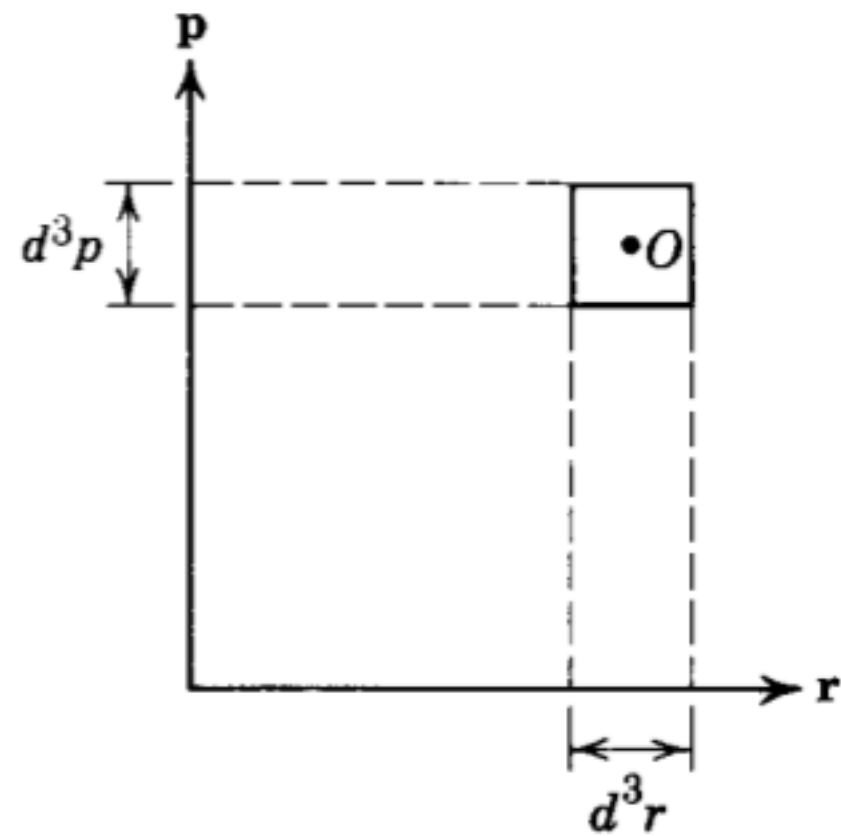
The Genesis and Present State of Development of the Quantum Theory

If I take it correctly that the duty imposed upon me today is to give a public lecture on my writings, then I believe that this task, the importance of which I am well aware through the gratitude felt towards the noble-minded founder of our Foundation, cannot be more suitably fulfilled than by my trying to give you the story of the origin of the quantum theory in broad outlines and to couple with this, a picture in a small frame, of the development of this theory up to now, and its present-day significance for physics.



“This constant is often referred to as Boltzmann’s constant, although, to my knowledge, Boltzmann himself never introduced it – a peculiar state of affairs, which can be explained by the fact that Boltzmann, as appears from his occasional utterances, never gave thought to the possibility of carrying out an exact measurement of the constant.”

Equazione del trasporto di Boltzmann



spazio μ a 6 dimensioni

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \nabla_{\mathbf{r}} + \mathbf{F} \cdot \nabla_{\mathbf{p}} \right) f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}$$

$$\left(\frac{\partial f_1}{\partial t} \right)_{\text{coll}} = \int d^3p_2 d\Omega |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2| (d\sigma/d\Omega) (f'_1 f'_2 - f_1 f_2)$$

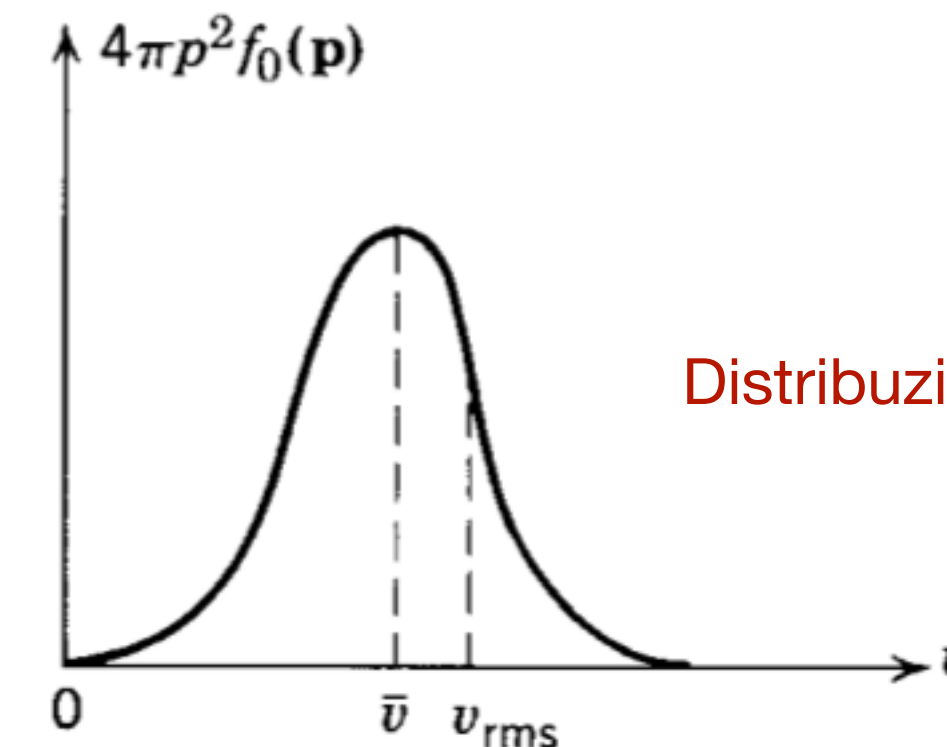
Termine di collisione di Boltzmann

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) \quad \text{funzione di distribuzione di probabilità}$$

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p \quad \text{numero di molecole che al tempo } t \text{ stanno nel volumetto } d^3r d^3p \longrightarrow \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d^3r d^3p = N$$

Soluzione all'equilibrio

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 / 2mk_B T}$$



Distribuzione di Maxwell-Boltzmann

Costante di Boltzmann k_B

- Nell'equazione di stato dei gas perfetti
- Nel teorema di equipartizione dell'energia
- Nella formula dell'entropia
- Nella distribuzione di velocità degli atomi di un gas

$$P V = N k_B T$$

$$E/N = 3/2 k_B T$$

$$S = k_B \log W$$

$$f_0(\mathbf{p}) = \frac{n}{(2\pi m k_B T)^{3/2}} e^{-(\mathbf{p} - \mathbf{p}_0)^2 / 2 m k_B T}$$

Teorema H e 2° principio della Termodinamica

Boltzmann ha introdotto il funzionale

$$H(t) \equiv \int d^3v f(\mathbf{p}, t) \log f(\mathbf{p}, t)$$

per cui si può dimostrare che

$$\frac{dH(t)}{dt} \leq 0$$

si può anche dimostrare che

dove S è l'entropia della termodinamica

$$H = -\frac{S}{Vk_B}$$

H ci dice come un gas va all'equilibrio



che corrisponde al
2° principio della Termodinamica

Critiche di Loschmidt

Loschmidt fu un fisico austriaco collega e amico di Boltzmann che lavorò a ricerche sperimentali volte principalmente a verificare risultati della teoria cinetica dei gas.

Le critiche avanzate da Loschmidt alla teoria cinetica di Boltzmann si riferivano al fatto che **le leggi della meccanica classica di Newton non cambiano invertendo la direzione del tempo**, cioè sono reversibili per inversione del tempo.

In altre parole, cambiando il verso della velocità delle molecole e andando indietro nel tempo si ritorna esattamente nello stesso punto di partenza.

Nella teoria cinetica di Boltzmann invece i gas si comportano in maniera irreversibile come d'altra parte si osserva nella realtà.

Boltzmann spiegò questo fenomeno in termini probabilistici.

Di fatto non viene negata la possibilità di poter tornare esattamente allo stesso punto di partenza invertendo le velocità delle molecole, ma non lo si osserva perchè la probabilità di osservare questo fenomeno è bassissima.



Jan Johann Joseph Loschmidt (Putschirn 1821 - Vienna 1895)

Critiche di Zermelo

Ernst Zermelo fu un matematico e filosofo tedesco noto per i suoi contributi alla teoria degli insiemi

Zermelo avanzò una critica alla teoria cinetica dei gas di Boltzmann contrapponendo alla sua irreversibilità un **teorema di ricorrenza di Poincaré** che affermava che **un qualsiasi sistema dinamico con uno spazio delle fasi limitato dovesse ripassare dal suo stato iniziale in un tempo finito**. Questa critica ebbe una certa rilevanza grazie anche alla diffusione che ne fece lo stesso Poincaré, scienziato ben più autorevole e famoso di Zermelo.

In altre parole Zermelo sosteneva che per via di questo teorema si sarebbe dovuto osservare prima o poi un ritorno alle condizioni iniziali ed **è quindi impossibile provare che venga raggiunto uno stato stazionario finale di equilibrio caratterizzato dalla distribuzione di Maxwell-Boltzmann**

Boltzmann calcolò il tempo medio necessario al ritorno al macrostato di partenza e trovò che per un gas dell'ordine di 10^{18} particelle contenuto in una scatola cubica di 1cm^3 , il tempo di ricorrenza (in secondi) sarebbe stato un numero con 10^{18} cifre decimali, un numero enorme ben superiore all'età dell'universo di innumerevoli ordini di grandezza

Non c'è quindi contraddizione tra il teorema di Poincaré e la spiegazione dell'irreversibilità fornita da Boltzmann, ma c'è semplicemente una totale discrepanza di scale temporali: da un lato le scale temporali rilevanti dei fenomeni irreversibili del mondo che ci circonda e a cui la spiegazione di Boltzmann si applica, dall'altro la scala irrilevante del tempo di ritorno di Poincaré.



Ernst Friedrich Ferdinand Zermelo (Berlino 1871 - Friburgo 1953)

Le critiche di Ostwald e Mach

Uno dei grandi oppositori delle teorie atomistiche di Boltzmann fu il chimico e filosofo tedesco **Friedrich Wilhelm Ostwald** (premio **Nobel per la chimica nel 1909** per le sue ricerche sui principi fondamentali che governano l'equilibrio chimico e la velocità di reazione).

Ostwald sosteneva la cosiddetta **teoria Energetica** o **dell'Energetismo** che considerava non la materia ma **l'energia come sostanza del mondo fisico** e si contrapponeva pertanto al meccanicismo in quanto negava la dinamica alla base dei processi fondamentali dei fenomeni fisici, sostituendo al concetto soggettivo di forza quello oggettivo di energia.



Friedrich Wilhelm Ostwald (Riga 1853 - Grossbothen, Lipsia, 1932)

Ernst Mach, fisico e filosofo austriaco, fu un altro strenuo oppositore delle idee atomistiche di Boltzmann.

Mach si laureò a Vienna nel 1860, fu professore di fisica all'università di Graz nel 1866, poi in quella di Praga (1867-95) ed infine professore di filosofia della scienza nell'università di Vienna (1895-1901), esattamente nello stesso periodo di Boltzmann. Dopo aver pubblicato numerose memorie di acustica e di ottica, pubblicò del 1897, un trattato sul moto in un fluido dei proiettili dotati di velocità supersonica che lo rese famoso.

Uno spirito antimetafisico e antidogmatico permeò tutta l'opera scientifica di Mach che lo spinse a rigettare **fuori dalla fisica ogni ente non osservabile, come gli atomi di Boltzmann, e perciò a condividere l'energetismo di Ostwald**



Ernst Mach (Brno 1838 - Haar 1916)

Tutte queste critiche lasciarono Boltzmann in uno stato di disperazione e indussero in lui un complesso di persecuzione.

Scrisse nell'introduzione al secondo volume del suo trattato “**Vorlesungen uber Gastheorie**” (Lezioni sulla teoria dei gas) (1898):

“Sono convinto che gli attacchi (alla teoria cinetica) si basino su incomprensioni e che il ruolo della teoria cinetica non sia ancora stato capito. A mio parere sarebbe un duro colpo per la scienza se l'opposizione contemporanea dovesse far sprofondare la teoria cinetica nell'oblio che è stato il destino subito dalla teoria ondulatoria della luce attraverso l'autorità di Newton. Sono consapevole della debolezza di un individuo rispetto alle correnti di opinione prevalenti. Al fine di assicurare che non si debba riscoprire troppo quando le persone torneranno allo studio della teoria cinetica, presenterò le parti più difficili e fraintese dell'argomento nel modo più chiaro possibile.”

Fu impossibile per Boltzmann contrastare le idee correnti della Energetica

“Negli anni '89 e '90 del secolo scorso (l'800), un'esperienza personale m'ha insegnato quanto un ricercatore, in possesso d'una idea, sulla quale ha maturamente riflettuto, costasse cercare di propagarla. Constatava quanto i migliori ragionamenti che esibiva a tal fine, pesassero poco, perché la sua voce non aveva l'autorità sufficiente ad imporla al mondo della scienza. In quell'epoca era vano tentare di contrastare i Wilhelm Ostwald, i Georg Helm, gli Ernst Mach.” (M. Planck)

Come spesso succede il genio e gli scritti di Boltzmann furono riconosciuti appieno solo dopo la sua morte.

Soprattutto grazie agli esperimenti di Perrin ed i lavori di Einstein sul **moto browniano** e l'avvento della meccanica quantistica che dimostrarono inequivocabilmente la natura atomistica della materia

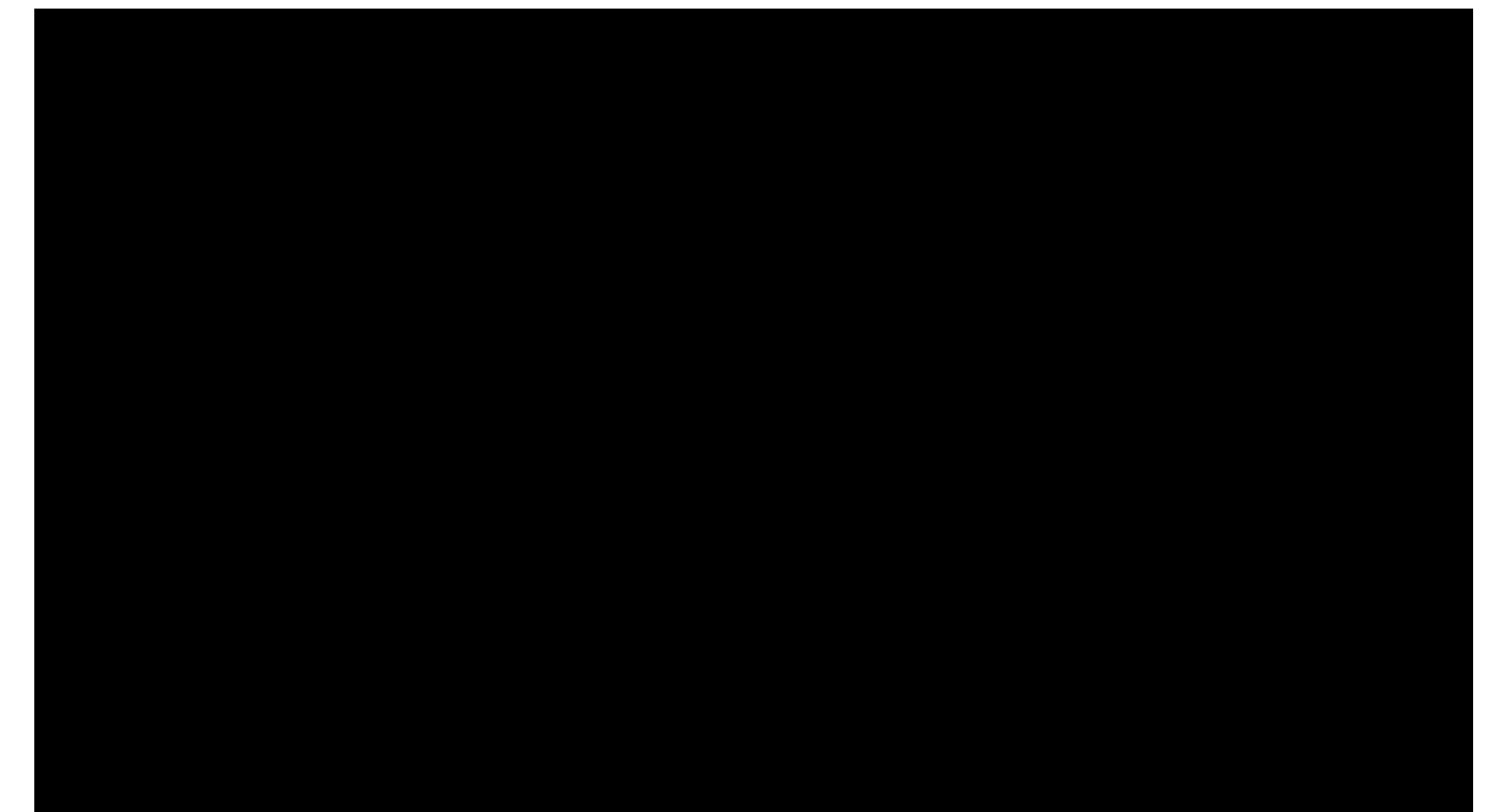
Altre applicazioni, di cui Boltzmann era ben conscio, non furono da lui sviluppate. Forse il caso più clamoroso è quello del moto browniano; Boltzmann menziona questo moto in un paio di occasioni [...] ma non sviluppa le conseguenze, per esempio, di questa osservazione (contenuta in un articolo dello stesso Boltzmann, del 1886, in risposta alle critiche di Zermelo, n.d.r.): ... *analogamente, si osserva che particelle minute in un gas eseguono moti che risultano dal fatto che la pressione sulla superficie può fluttuare.*

Doveva toccare ad Einstein [...] elaborare questa osservazione ed arrivare a una teoria, che avrebbe costituito il punto di partenza per accertare in maniera indubitabile la struttura atomica della materia. Osserviamo a questo punto che Einstein doveva aver certo letto le lezioni di Boltzmann e anche altri suoi lavori e doveva avere anche una grande stima per lui; a questo proposito appare sufficiente ricordare che, in una esposizione divulgativa della teoria della relatività, che non aveva niente a che fare con l'opera di Boltzmann, lo cita nell'introduzione con la frase: ... *ho scrupolosamente seguito il precetto del geniale fisico teorico Ludwig Boltzmann, secondo cui i problemi dell'eleganza vanno lasciati al sarto e al calzolaio.*

(da C. Cercignani, *Ludwig Boltzmann e la meccanica statistica*, Percorsi della Fisica, La Goliardica Pavese, 1997)

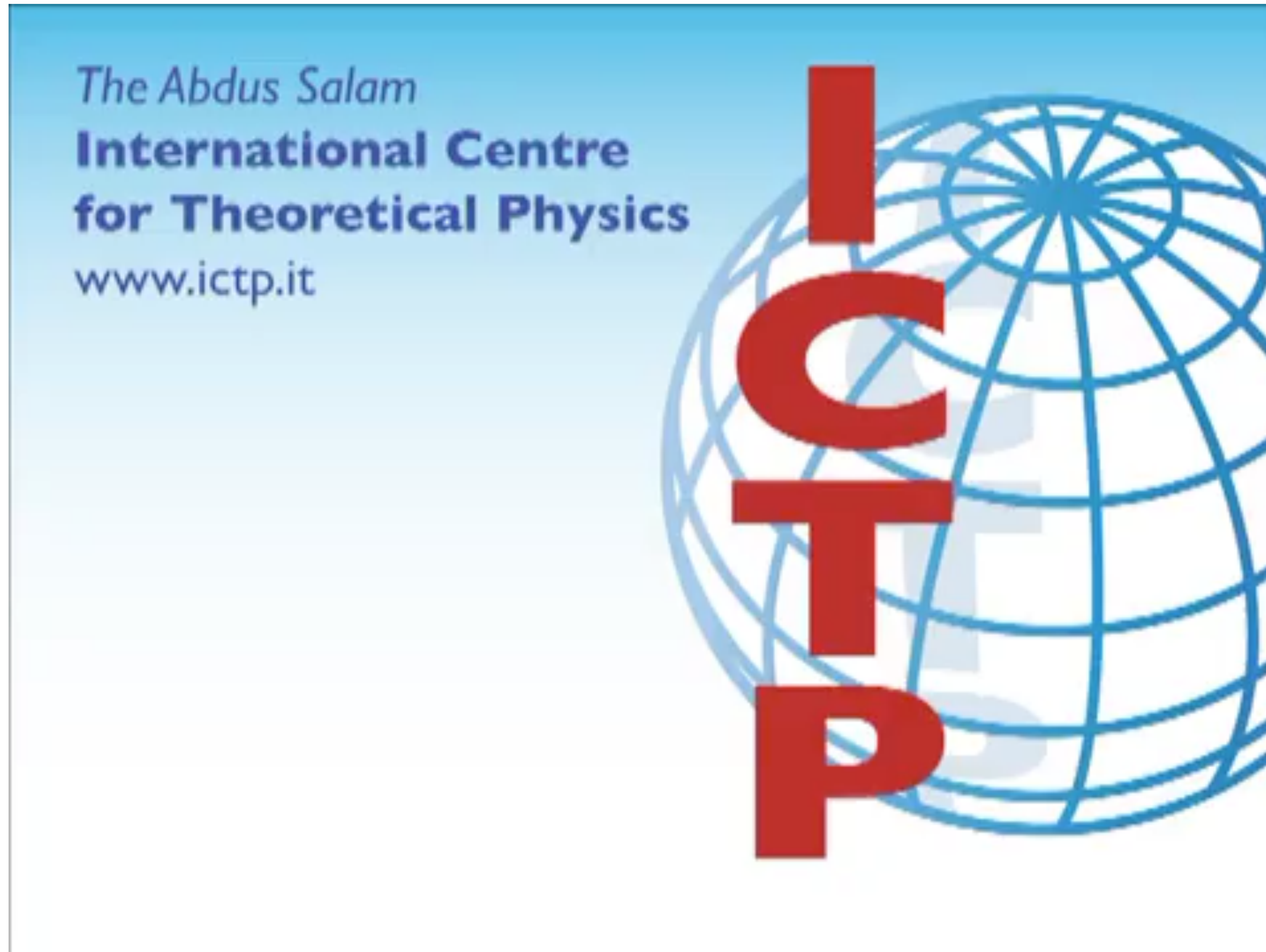


La tomba di Boltzmann nel cimitero di Vienna



Link al video sul moto browniano <https://www.youtube.com/watch?v=R4t32aGtO3c>

Boltzmann - Il genio del disordine



Link al video <https://www.youtube.com/watch?v=W7ajkPBKN1k>

Per approfondire

- Carlo Cercignani, *Ludwig Boltzmann, e la meccanica statistica*, Medea 2015
- Carlo Cercignani, *Ludwig Boltzmann, the man who trusted atoms*, Oxford
- Emilio Segrè, *Personaggi e scoperte della fisica classica*, Mondadori
- Enrico Bellone, *Storia della Fisica moderna e contemporanea*, Utet
- Ludwig Boltzmann, *Viaggio di un professore tedesco all'Eldorado*, Ibis

