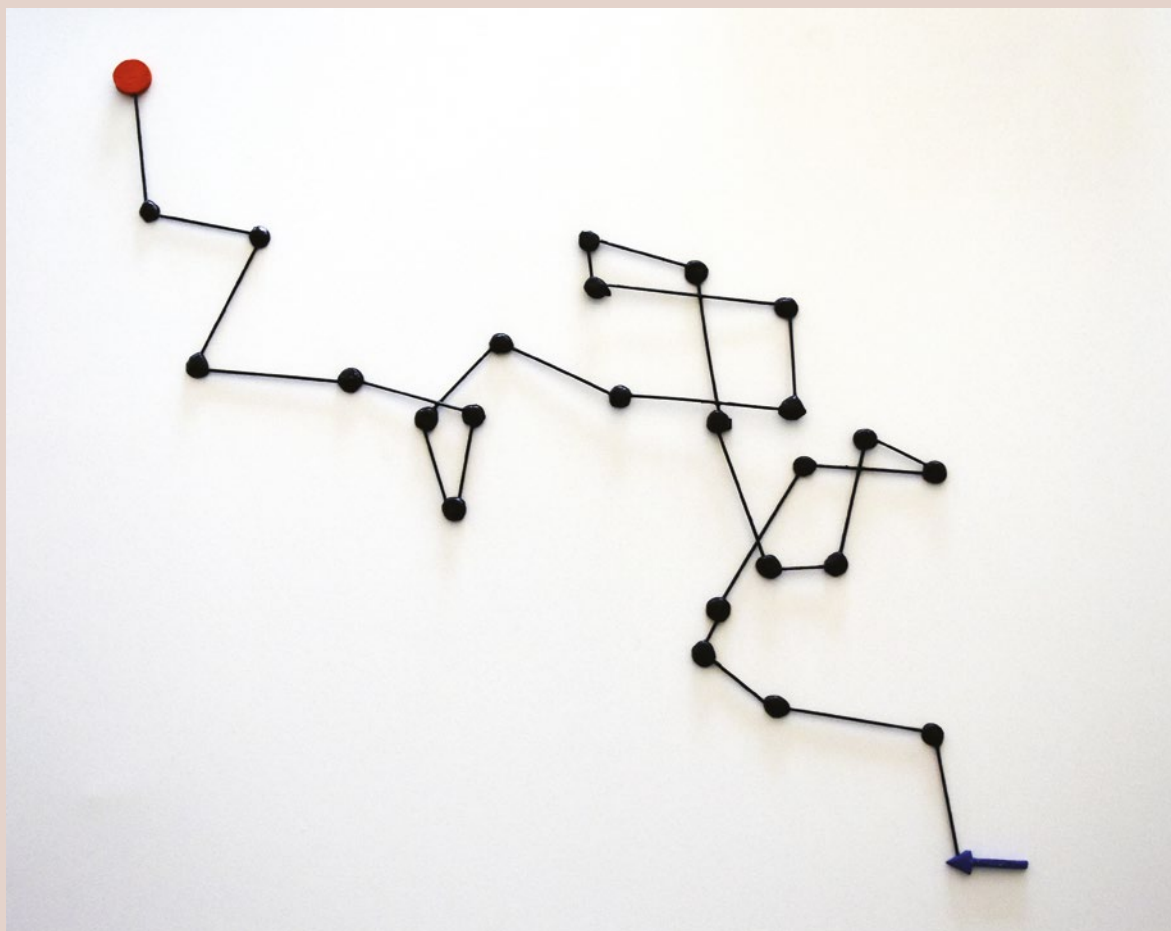


# La rivincita del disordine

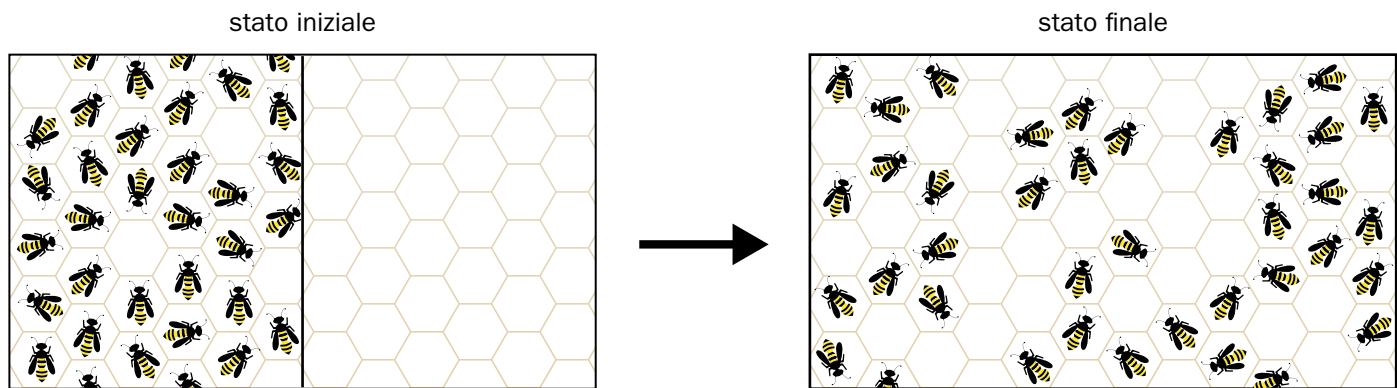
## La costante di Boltzmann

di Irene Giardina



La termodinamica nacque all'inizio dell'800 come la teoria che descrive le trasformazioni che coinvolgono calore e lavoro. Il calore rappresenta una forma di energia, la cui conservazione viene stabilita dal primo principio della termodinamica. Nella seconda metà dell'800 l'interesse si spostò invece verso lo studio di quali processi termodinamici possono avvenire e quali no e su quali fenomeni e trasformazioni possano avvenire spontaneamente e quali no, portando così alla formulazione del secondo principio della termodinamica. L'introduzione del concetto di "entropia" e il collegamento con la teoria microscopica dei gas hanno origine proprio in quegli anni dai contributi fondamentali di Rudolf Clausius, Planck e in particolare di Ludwig Boltzmann (vd. p. 33, ndr.). Ed è qui che entra in gioco la costante di Boltzmann  $k_B$ , che collega la termodinamica a un'altra fondamentale branca della fisica, la meccanica statistica, che studia il comportamento di sistemi composti da tantissime molecole. Questo collegamento avviene attraverso delle leggi estremamente eleganti che hanno implicazioni più ampie, arrivando a coinvolgere anche concetti come il disordine e l'informazione.

**a.**  
"Passeggiata costante di Boltzmann", opera su legno fimo e olio di Roberto Zingoni. La scultura raffigura la traiettoria del moto browniano di una particella, a partire dalla quale è stato misurato il valore della costante di Boltzmann.



b.

Esempio di aumento di entropia. Inizialmente le api sono vincolate a stare tutte in un settore dell'alveare (configurazione a bassa entropia). Se togliamo il vincolo, possono muoversi liberamente in tutto lo spazio disponibile e con alta probabilità lo occuperanno in modo uniforme, aumentando l'entropia. Il corrispettivo termodinamico di questo esempio è l'espansione libera di un gas perfetto.

In termodinamica,  $k_B$  ha innanzitutto il compito cruciale di legare tra loro la temperatura assoluta ( $T$ ) di un sistema e la sua energia interna, permettendoci di collegare l'una con l'altra. Questa connessione compare già nella celebre legge dei gas perfetti  $PV = N k_B T$  (dove  $P$  è la pressione,  $V$  il volume e  $N$  il numero di molecole), formulata nella prima metà dell'800 a partire dalle osservazioni sperimentali di Robert Boyle, Joseph L. Gay-Lussac, Émile Clapeyron e altri fisici dell'epoca. Questa equazione mostra che il prodotto di  $k_B$  con  $T$  ha le dimensioni fisiche di un'energia e fornisce la scala energetica tipica di una particella in un gas a pressione e volume dati. Ciò è ancora più evidente nell'espressione esplicita dell'energia interna di un gas perfetto, ottenuta con la teoria cinetica da Maxwell e Ludwig Boltzmann nella seconda metà dell'800, in cui l'energia del gas risulta proporzionale proprio al numero di molecole e al prodotto di  $k_B$  con  $T$ .

Il ruolo più significativo della costante di Boltzmann, nonché quello con maggiore rilevanza nelle applicazioni moderne, è legato però a un'altra quantità fisica, l'"entropia". Esistono varie definizioni di entropia e ognuna è per certi aspetti rilevante per la sua comprensione. In termodinamica, il concetto di entropia è dovuto a Clausius, che la introdusse come funzione di stato (una grandezza che permette di definire lo stato di un sistema) e ne diede una definizione operativa legando le variazioni di entropia al rapporto tra il calore scambiato dal sistema e la sua temperatura. Usando l'entropia, il secondo principio della termodinamica asserisce che in un sistema isolato l'entropia non può mai diminuire. Questa relazione stabilisce una direzione del tempo (quella in cui l'entropia aumenta) e sancisce la natura irreversibile della termodinamica. Per capire dove entri in gioco la costante di Boltzmann e per comprendere meglio il significato dell'entropia, possiamo usare un esempio classico: l'espansione libera di un gas perfetto (vd. fig. b). Consideriamo un contenitore isolato, diviso in due volumi uguali da un setto rimovibile e mettiamo tutto il gas in una delle due parti. Se rimuoviamo il setto, il gas si espanderà fino a occupare l'intero volume. Un semplice calcolo mostra che, come prescritto dal secondo principio della termodinamica, l'entropia del gas aumenta. La sua variazione è proporzionale

alla costante di Boltzmann e ha le sue stesse dimensioni fisiche (ossia di un'energia divisa per una temperatura).

Essa, inoltre, dipende dal rapporto tra il volume finale occupato dal gas e quello iniziale, suggerendo che l'entropia misuri in qualche modo lo spazio accessibile alle particelle che lo compongono. Questo aspetto è caratterizzato in modo più preciso e generale nelle definizioni di entropia formulate nel contesto della meccanica statistica.

La meccanica statistica si pone come obiettivo di ricavare le leggi termodinamiche a partire dalle proprietà microscopiche del sistema attraverso una teoria di tipo probabilistico. Quando un sistema macroscopico (composto, ad esempio, da tante molecole) si trova in uno stato di equilibrio, esso in realtà esplora molti stati microscopici (delle singole molecole), tutti coerenti con le variabili termodinamiche misurate. Per esempio, un gas in equilibrio, contenuto in un recipiente isolato, è in uno stato macroscopico definito dal volume che occupa e dalla temperatura, che è una misura del suo contenuto energetico. A parità di volume e temperatura, le molecole che continuano incessantemente a muoversi possono trovarsi in tante configurazioni diverse, che noi non riusciamo a distinguere singolarmente. La meccanica statistica assegna una probabilità a ciascuno di questi microstati. Se vi sono in tutto  $W$  microstati con energia e volume dati, l'ipotesi più semplice è che il gas esplori con la stessa probabilità ognuno di essi. In questo caso, l'entropia di Boltzmann è definita da una famosa equazione:  $S = k_B \log W$ . È proprio in questa definizione, dovuta ai lavori di Boltzmann e formulata da Planck, che la costante di Boltzmann compare per la prima volta. Da questa espressione capiamo quanto intuito nell'esempio dell'espansione libera, menzionato in precedenza: l'entropia quantifica il numero di microstati accessibili al nostro sistema (la quantità  $W$ ) e  $k_B$  è la costante che traduce questa misura in una grandezza di valenza termodinamica, l'entropia  $S$ . Josiah Willard Gibbs successivamente propose un'ulteriore definizione di entropia che generalizza quella di Boltzmann a sistemi con condizioni macroscopiche diverse, in cui le probabilità dei singoli microstati non sono più tutte uguali. Per esempio, consideriamo un gas che non sia isolato, ma in contatto

