

CARLO CERCIGNANI (*)

Il secondo principio della termodinamica e la meccanica statistica (**)

Il Secondo Principio della termodinamica dice che ogni stato di equilibrio ha un'entropia e questa non diminuisce mai passando da uno stato a un altro se l'unico cambiamento avvenuto nel mondo esterno è il movimento d'un peso. Sappiamo che questa è solo una legge statistica, perché è violata da (o non ha senso per) sistemi microscopici. L'interpretazione statistica introdotta da Boltzmann [1] ($S = k \log W$) spinge a generalizzare la prima parte di questa idea (esistenza di un'entropia) a stati di non equilibrio; si perde però allora la seconda parte, con l'eccezione dei gas perfetti. In questo lavoro si discute la problematica, come è stata vista da Boltzmann a oggi e si suggerisce una via d'uscita (che consiste però nella perdita della generalizzazione di Boltzmann se se ne vuole la validità rigorosa). In effetti uno dei problemi aperti nella meccanica statistica di equilibrio è la giustificazione del secondo principio per un sistema arbitrario. Lo scopo di questo lavoro è quello di esaminare la storia del principio e dimostrare che il problema può essere risolto se lo riformuliamo in una maniera meno ambiziosa, come indicato da E. Lieb [2]. Ecco le sue parole: «Spesso si dice che questo incremento [dell'entropia] è il Secondo Principio, ma la formulazione originale del Principio da parte dei padri fondatori (Carnot, Kelvin, Clausius) si riferisce solo agli stati di equilibrio iniziali e finali e non all'incremento continuo nel tempo. Quello che accade tra stati di non equilibrio è un'altra questione e non è al di là di ogni dubbio che diverse definizioni dell'entropia di non-equilibrio possano produrre diversi risultati, inclusa una diminuzione temporale dell'entropia quando un sistema è lontano dall'equilibrio». In effetti dimostreremo un po' di più, cioè che l'entropia (di Gibbs)

(*) Dipartimento di Matematica del Politecnico, P.zza L. Da Vinci 32, 20133 Milano, Italia.

(**) Ricevuto l'8 settembre 1999. Classificazione AMS 76 P 05.

di un generico sistema Hamiltoniano messo in contatto con un termostato crescerà nel caso limite in cui il calore scambiato col termostato è nullo (e il sistema non ha la stessa temperatura del termostato).

Il nostro termostato sarà definito da un sistema in equilibrio separato dal sistema in studio da opportune pareti che il termostato stesso mantiene a temperatura costante T_∞ (l'indice è scelto in modo da sottolineare che T_∞ è la temperatura a cui il termostato cerca di portare il sistema asintoticamente quando il tempo t tende all'infinito).

L'equazione fondamentale sarà l'equazione di Liouville [1], che scriviamo per un sistema classico di N punti materiali sotto l'azione di forze conservative, anche se il ragionamento è di validità molto più generale:

$$(1) \quad \frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \xi_i \cdot \frac{\partial P}{\partial \mathbf{x}_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{X}_i \cdot \frac{\partial P}{\partial \xi_i} = 0$$

dove \mathbf{x}_i e ξ_i indicano la posizione e velocità dell' i -esimo punto materiale e \mathbf{X}_i la forza per unità di massa agente su quel punto. Per semplicità si escludono forze esterne. P è, naturalmente, la distribuzione nello spazio delle fasi del sistema. Lo spazio delle fasi sarà il prodotto di N copie Ω_i della regione Ω dove il sistema si muove per il prodotto di N copie dello spazio tridimensionale delle velocità di ciascuna particella. L'entropia di Gibbs è, a meno di una costante, l'opposto della funzione $H_G = N^{-1} \int P \log P \prod_{j=1}^N d\xi_j d\mathbf{x}_j$.

Non introduciamo l'ipersuperficie dell'energia perché il sistema può interagire con un termostato; in effetti, in questo caso dovremmo introdurre l'ipersuperficie dell'energia per il sistema totale e questo complicherebbe la trattazione. Gli effetti collegati all'ipersuperficie dell'energia sono simulati da ipotesi opportune sull'interazione sistema-termostato. Precisamente le condizioni al contorno per la funzione a una particella f (ottenuta integrando P rispetto alle variabili di posizione e velocità di tutte le particelle meno una) sono [3], [4]:

$$(2) \quad f(\mathbf{x}, \xi, t) | \xi \cdot \mathbf{n} = \int_{\xi' \cdot \mathbf{n} < 0} R(\xi' \rightarrow \xi) f(\mathbf{x}, \xi', t) | \xi' \cdot \mathbf{n} | d\xi' \quad (\mathbf{x} \in \Omega, \xi \cdot \mathbf{n} > 0)$$

dove il nucleo R ha le seguenti proprietà:

1) Non-negatività, cioè R non può prendere valori negativi:

$$(3) \quad R(\xi' \rightarrow \xi) \geq 0.$$

2) Normalizzazione, se si esclude un'adsorbimento permanente; cioè R , in quanto densità di probabilità per la totalità degli eventi, deve avere integrale unitario:

$$(4) \quad \int_{\xi \cdot n \geq 0} R(\xi' \rightarrow \xi) d\xi = 1.$$

3) Reciprocità; è una proprietà più sottile che segue dalla circostanza che la dinamica microscopica è reversibile nel tempo e la parete è ritenuta in equilibrio, non disturbato in maniera significativa dalle molecole incidenti. Ha la forma seguente:

$$(5) \quad |\xi' \cdot n| M_\infty(\xi') R(\xi' \rightarrow \xi) = |\xi \cdot n| M_\infty(\xi) R(-\xi \rightarrow -\xi').$$

Qui M_∞ è una maxwelliana a velocità media nulla alla temperatura della parete, univocamente identificata a meno di un fattore.

Osserviamo che le relazioni di reciprocità e normalizzazione implicano un'altra proprietà:

3') Conservazione dell'equilibrio, cioè. la maxwelliana M_∞ deve soddisfare la condizione al contorno:

$$(6) \quad M_\infty(\xi) |\xi \cdot n| = \int_{\xi' \cdot n < 0} R(\xi' \rightarrow \xi) M_\infty(\xi') |\xi' \cdot n| d\xi'.$$

Per ottenere la eq. (6) basta integrare la (5) rispetto a ξ' e tener conto della (4) (con $-\xi$ e $-\xi'$ al posto di ξ e ξ , rispettivamente).

È notevole che, per ogni nucleo di scattering che soddisfa le tre proprietà di normalizzazione, positività e conservazione dell'equilibrio, vale una semplice diseuguaglianza, indicata per la prima volta da Darrozès e Guiraud [5] nel 1966:

$$(7) \quad \int_{R^3} \xi \cdot n f \log f d\xi \leq - (2RT_\infty)^{-1} \int_{R^3} \xi \cdot n |\xi|^2 f d\xi \quad (\mathbf{x} \in \partial\Omega).$$

Vale il segno di uguale se solo se f coincide con M_∞ (la Maxwelliana della parete) su $\partial\Omega$ (a meno che il nucleo nella (2) sia una delta di Dirac). Notiamo che se il gas non slitta sulla parete, il secondo membro della (7) è uguale a $-q_n/(RT_\infty)$ dove q_n è la corrente termica lungo la normale. Se il gas slitta sulla parete, allora si deve aggiungere la potenza degli sforzi $\mathbf{p}_n \cdot \mathbf{v}$ a q_n . In ogni caso, però, il secondo membro eguaglia $q_n^{(w)}$, dove $q_n^{(w)}$ è la corrente termica all'interfaccia tra sistema e termostato, perché la corrente d'energia lungo la normale deve essere continua attraverso la parete e gli sforzi hanno potenza nulla all'interfaccia dalla parte del

termostato, che per ipotesi è in quiete. Se identifichiamo la funzione $H = \int f d\xi d\mathbf{x}$ con $-\eta/R$ (dove η è l'entropia del gas), la diseguaglianza nella (7) è esattamente quel che ci si aspetterebbe dal Secondo Principio della termodinamica. Tutto quanto detto vale anche se il nucleo varia da un punto all'altro della parete e col tempo; nel caso che abbiamo a che fare con un termostato, naturalmente, questa variabilità non è ammessa.

Cerchiamo ora di vedere che cosa si può dimostrare in maniera rigorosa (o almeno convincente, anche se non rigorosa matematicamente). Come è noto, Boltzmann ricavò un'equazione per l'evoluzione di f quando si ha a che fare con un gas perfetto. Osserviamo che la definizione statistica di questo gas non è, come si trova scritto qualche volta, quella di un sistema di particelle che non si urtano, ma quella secondo cui il covolume si annulla nel limite termodinamico, mentre sopravvivono gli effetti degli urti. In altre parole, detto σ il diametro molecolare (portata dell'interazione, supposta finita e tendente a zero) e N il numero delle molecole, $N\sigma^3 \rightarrow 0$, mentre $N\sigma^2$ rimane finito nel limite termodinamico (limite di Boltzmann-Grad). La storia delle obiezioni alla derivazione dell'equazione di Boltzmann è lunga e piena di sottigliezze [1], [3], [4].

L'equazione di Boltzmann è un'equazione di evoluzione per f , senza alcun riferimento a P . Questo è il suo vantaggio principale. Viene ottenuta, però, al prezzo di diverse ipotesi; l'ipotesi del cosiddetto caos molecolare (assenza di correlazioni) per molecole che stanno per urtarsi è particolarmente forte [1], [3], [4].

Dal punto di vista fisico, una volta ammessa l'equazione di Boltzmann, il risultato più rilevante per un gas perfetto appare la diseguaglianza di Darrozès e Guiraud [5]. Infatti Boltzmann aveva identificato la sua grandezza H , a meno del segno e di una costante, con l'entropia per due ragioni: a) la diseguaglianza a cui soddisfa (almeno nel caso spazialmente omogeneo); b) la coincidenza dei valori in uno stato d'equilibrio. Questa identificazione è del tutto sufficiente per trattare il caso di un gas in uno stato spazialmente omogeneo. La diseguaglianza di Darrozès e Guiraud [5] estende l'identificazione a un gas perfetto in una situazione qualsiasi, dando luogo a una diseguaglianza identica a quella termodinamica. Questo sembra dar ragione a chi sostiene che il secondo principio equivale a $S = k \log W$.

Torniamo però al caso di un sistema generico. In questo caso non c'è un'equazione di evoluzione per f , analoga a quella di Boltzmann. Questo vale anche il caso più semplice, un gas denso di sfere rigide, per cui è disponibile un'interessante equazione, dovuta a Enskog; si può dimostrare che questa (opportunamente modificata per renderla compatibile con la distribuzione d'equilibrio) è l'approssimazione migliore alla vera equazione (non-markoviana) di evoluzione, quando si eliminano gli effetti di memoria. Se un'equazione di tipo Enskog fosse rigorosamente

valida, si potrebbe estendere la dimostrazione del teorema H di Boltzmann anche a questo caso, con una opportuna modifica della definizione di H , che tenga conto del covolume finito.

Quando si lavora a livello della funzione P a N particelle, si può sostituire la (2) con

$$(9) \quad P(\mathbf{x}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{x}_s, \xi_s, \dots, \mathbf{x}_N, \xi_N, t) | \xi_s \cdot \mathbf{n}_s | = \\ \int_{\xi_s \cdot \mathbf{n} < 0} R(\xi'_s \rightarrow \xi_s) P(\mathbf{x}_1, \xi_1, \dots, \mathbf{x}_s, \xi'_s, \dots, \mathbf{x}_N, \xi_N, t) | \xi'_s \cdot \mathbf{n}_s | d\xi'_s \quad (\mathbf{x}_s \in \partial\Omega_s, \xi_s \cdot \mathbf{n} > 0)$$

e si può avere la diseuguaglianza analoga alla (7) per il flusso dell'entropia di Gibbs. Qui vale il segno di uguale se e solo se P coincide (a meno di un fattore che può dipendere dalle coordinate spaziali delle molecole e dal tempo, col prodotto di N fattori $M_\infty(\xi_j)$ (uguali alla Maxwelliana della parete) sul contorno $\bigcup_{s=1}^N \partial\Omega_s \times \left(\bigotimes_{j=1, j \neq s}^N \Omega_j \right)$ (a meno che il nucleo nella (9) sia una delta di Dirac). In altre parole, si può dimostrare che il secondo principio vale anche per questa entropia purché il sistema sia in contatto con un termostato. Questa interazione rappresentata dalla relazione lineare (9) fornisce il meccanismo «a grana grossa», mancante nell'equazione di Liouville. Osserviamo che questa dimostrazione non implica affatto che l'entropia di Boltzmann abbia lo stesso andamento. Osserviamo che le diverse entropie che si possono definire coincidono (nel limite termodinamico) solo per stati d'equilibrio.

La dimostrazione appare un po' debole, non tanto per l'ipotesi (9) che si può forse giustificare o eventualmente modificare in maniera da mantenere vero il risultato, quanto per l'ipotesi stessa dell'esistenza d'un termostato. Questa difficoltà può risolversi ammettendo inizialmente come termostato un gas perfetto, per cui si può dimostrare la validità dell'equazione di Boltzmann, del teorema H e della tendenza a uno stato d'equilibrio.

Per dimostrare l'esistenza di altri possibili termostati, occorre dimostrare che anche altri sistemi tendono a uno stato di equilibrio se messi in contatto con un gas perfetto in equilibrio. Il primo passo è la dimostrazione della diseuguaglianza dell'entropia vista sopra, ma questo è ben lungi dall'essere sufficiente. Certamente bisogna limitare la generalità del sistema, per rendere almeno plausibile lo schema di dimostrazione che ora esporremo.

È un facile esercizio di analisi funzionale dimostrare che sotto le ipotesi che la funzione $P(t)$ (omettiamo gli altri argomenti per semplicità) abbia energia e funzione H finite ha la proprietà che esistono successioni divergenti di istanti temporali $\{t_n\}$ tali che $\{P(t_n)\}$ converge debolmente a una P_∞ . La convergenza debole

non ci dice un gran che, a meno che si mostrasse che il limite è lo stesso lungo ogni sottosuccessione. Forse questo non è impossibile da dimostrare se si aggiunge l'ipotesi che il sistema (senza termostato, ma con condizioni, p.e. di riflessione speculare) sia ergodico. Allora si potrebbe almeno arrivare a dire che P_∞ è funzione solo dell'energia totale. Se si può allora passare al limite nella relazione che dà la diminuzione di H (cosa non evidente) si otterrebbe che P_∞ è una distribuzione di Gibbs corrispondente alla temperatura della parete.

Bibliografia

- [1] C. CERCIGNANI, *Ludwig Boltzmann. The man who trusted atoms*, Oxford University Press, Oxford 1998.
- [2] E. H. LIEB, *Some problems in statistical mechanics that I would like to see solved*, *Physica A* **263** (1999), 491-499.
- [3] C. CERCIGNANI, *The Boltzmann equation and its applications*, Springer, New York 1988.
- [4] C. CERCIGNANI, R. ILLNER and M. PULVIRENTI, *The mathematical theory of dilute gases*, Springer-Verlag, New York 1994.
- [5] J.-S. DARROZÈS and J.-P. GUIRAUD, *Généralisation formelle du théorème H en présence de parois. Applications*, *C. R. Acad. Sci. (Paris) A* **262** (1966), 1368-1371.

Abstract

The second law of thermodynamics for a general system is examined in a scheme based on the Liouville equation with suitable boundary conditions simulating the presence of a thermostat. The latter permit to avoid the conceptual difficulties related to the proof of the trend to equilibrium.
