

Lottando contro la corrente del tempo.

Una lettura delle *Lezioni sulla teoria del gas*

di Massimiliano Badino

La meccanica statistica: un'eresia scientifica

La teoria cinetica dei gas e la sua successiva evoluzione nella moderna meccanica statistica occupano un posto alquanto peculiare, per non dire provocatorio, nella storia della fisica moderna. Secondo una linea di narrazione piuttosto in voga, quest'ultima si svolge nel diciottesimo e diciannovesimo secolo come uno sviluppo continuo e ininterrotto del paradigma newtoniano. La meccanica celeste, l'acustica, l'idrodinamica, la teoria elettromagnetica di Maxwell (perlomeno nella sua forma originale) e la sua applicazione all'ottica sono altrettanti esempi della riformulazione dei fenomeni naturali in termini meccanici. Elemento portante di questa meccanizzazione, continua questa narrazione, è un fondamentale determinismo, rappresentato in modo spettacolare e macroscopico dai successi dell'astronomia fisica e della meccanica celeste. Solo la meccanica quantistica, ben addentro gli anni Venti del Novecento, riuscirà a mettere in crisi la fiducia in un universo in cui a cause uguali, sempre seguono effetti uguali.

La consistenza storica di questo quadro rassicurante dello sviluppo scientifico non regge tuttavia ad un esame approfondito. Che la stessa meccanica, una volta spinta verso l'analisi di sistemi più complicati delle orbite kepleriane, potesse dare luogo a comportamenti imprevedibili ed incontrollabili fu compreso da Henri Poincaré verso la fine dell'Ottocento. Aprendo un capitolo che solo varie decadi dopo avrebbe portato alla moderna teoria del caos, Poincaré lamentò che già l'analisi del moto mec-

canico di soli tre corpi soggetti alla forza gravitazionale potesse dare luogo a traiettorie troppo complesse per essere anche solo disegnate.¹

Ma è il complesso sviluppo che porta dalla teoria cinetica dei gas alla meccanica statistica quello che forse meglio di ogni altro rivela i limiti di un'immagine della fisica classica dominata dalla meta-narrazione del riduzionismo. L'eroe eponimo di questa meta-narrazione è il demone di Laplace. Siano date le equazioni differenziali esatte e complete di un fenomeno, siano date le sue condizioni iniziali complete e – per quanto possibile – esatte: l'intera storia del fenomeno, passata, presente e futura, segue, in linea di principio, da questi ingredienti. Il demone di Laplace, un essere che, sfruttando la propria intelligenza perfetta e l'illimitata capacità di calcolo, sarebbe in grado di conoscere tutta la storia dell'universo in un istante, esiste per affermare questo principio, per renderlo un fatto di natura. Ma, al tempo stesso, il demone di Laplace è diventato un principio metodologico adoperato da storici e filosofi della scienza per trovare un senso nella fisica ottocentesca. Avendo la meccanica come ideale di esattezza e determinismo, la fisica doveva perseguire un programma di riduzione dei fenomeni naturali a rappresentazione meccanica e, attraverso l'esempio del demone, della complessità concettuale a difficoltà puramente computazionali.

Ma, come detto, la meccanica statistica sfugge a questo modello. Non che gli storici non abbiano cercato di farcela rientrare o addirittura di farne l'esempio principale.² Anche quando la ricerca storica si è concentrata sugli aspetti tecnici, sulla sequenza e la consistenza logica degli argomenti e sul confronto con i dati sperimentali – è il caso degli importanti studi di Stephen Brush (Brush, 1976, 1983) e Clifford Truesdell (Truesdell, 1975), ma vedremo altri esempi in seguito – l'enfasi è sembrata sempre posarsi su quanto più o meno vicina all'ideale della meccanica la teoria cinetica fosse.³ Le considerazioni probabilistiche vengono quasi sempre rele-

¹ La preistoria della teoria del caos rappresenta forse la maggiore lacuna nella letteratura storica sulla fisica moderna. Eccellenti lavori per comprendere alcuni aspetti del lavoro di Poincaré sono il volume di June Barrow-Green (Barrow-Green, 1997) e l'introduzione di Daniel Goroff alla traduzione inglese dei *Methodes Nouvelles* (Goroff, 1993). Per una panoramica sulle origini della teoria del caos si veda (Diacu e Holmes, 1996).

² Tentativi in questa direzione sono iniziati nella seconda metà degli anni Settanta del secolo scorso nell'ambito dell'applicazione delle idee di Lakatos allo sviluppo della termodinamica e della meccanica statistica (Daub, 1969; Elkana, 1975; Clark, 1976).

³ Per comodità il discorso tenderà ad oscillare di volta in volta dal termine "teoria cinetica" a "meccanica statistica" come se si trattasse di nomi diversi di una stessa entità. Si tratta in realtà di due teorie diverse, che tuttavia condividono un significativo corpo di

gate alla periferia del discorso, al ruolo di complemento resosi necessario dalla grande quantità di molecole con cui si ha comunemente a che fare quando si tratta un gas.

Ho l'impressione che parte delle ragioni per cui la meccanica statistica ha occupato una posizione marginale nella storiografia della fisica dell'Ottocento e del Novecento – un fatto sconcertante se si considera il peso specifico che questa teoria ha avuto e ancora ha nella fisica contemporanea – abbia a che fare con la persistenza di questo modello narrativo. Di conseguenza, credo che sia giunto il momento di abbandonare l'assunzione metastorica di un generale programma riduzionista che costituisce la cornice comune all'interno della quale si sviluppano i lavori di Rudolf Clausius, Ludwig Boltzmann o James Maxwell. Si badi: non si tratta di eliminare la centralità della meccanica nella fisica ottocentesca, bensì di riconfigurarla dal ruolo di meta-narrazione a quella di insieme di tecniche e pratiche dotate di una specifica tradizione. La meccanica statistica dell'Ottocento non vive e prospera nel sogno laplaciano di ridurre tutto ad equazioni differenziali e condizioni iniziali: si nutre invece delle profonde tensioni concettuali generate dal tentativo di mettere insieme, in un sistema coerente, e pratiche della meccanica – affinate in centocinquanta anni di meccanica celeste – e le complicate tecniche della statistica e della probabilità. L'idea che queste due tradizioni potessero essere combinate in una teoria coerente dovette sembrare eretica a tutti. Ma solo pochi pionieri lottarono per trovare un linguaggio adatto ad esprimere in modo soddisfacente i termini di questa unione, per trasformarla in qualcosa di più di un matrimonio di convenienza.

La meccanica statistica è – e subito apparve come – un'idea eretica rispetto all'ortodossia della meccanica. Tuttavia, non tanto un'eresia metodologica, quanto piuttosto una vera e propria eresia scientifica. Le assunzioni fondamentali su cui si basano le tecniche della meccanica sembrano semplicemente incompatibili con quelle usate in statistica, a meno di non dare a queste ultime, appunto, il ruolo di riempimento delle lacune della nostra conoscenza. Darò alcuni esempi più tardi nel corso di questa introduzione. Qui è solo necessario enfatizzare come le tensioni che attraversano la storia della meccanica statistica siano legate essenzialmente al

concetti, tecniche, assunzioni e problemi. Semplificando, la principale differenza è che la teoria cinetica avanza assunzioni molto specifiche sulla natura e il comportamento dei costituenti microscopici dei corpi, mentre la meccanica statistica tende ad una maggiore astrazione. In generale, tuttavia, entrambe tentano di combinare leggi meccaniche e argomenti probabilistici.

tentativo di trovare un linguaggio, un sistema di tecniche, un arsenale di risorse concettuali che potesse fornire un'immagine coerente dei processi termodinamici dal punto di vista della meccanica statistica.

Le *Lezioni sulla teoria dei gas* di Ludwig Boltzmann – comunemente note agli esperti con l'affettuosa abbreviazione di *Gastheorie* – possono essere considerate il vangelo di questa eresia. Sono il testo in cui queste tensioni, questo mescolamento di tradizioni e di strategie argomentative, questo agglomerato di concetti e nozioni risultano più evidentemente espresse. Il risultato è un libro potente, vivissimo, ancora pulsante, dopo oltre centodieci anni, dei contrasti e delle contraddizioni della fisica di fine Ottocento. Sarebbe limitante vedere nelle *Lezioni* di Boltzmann una ricapitolazione, un ricettacolo del perfettamente noto. Al contrario, è un libro sui dubbi e le incertezze che attraversano la meccanica statistica e il suo principale artefice. Nulla meglio illustra questo punto del confronto con gli *Elementary Principles of Statistical Mechanics* di Josiah Willard Gibbs (Gibbs, 1902). Il libro di Gibbs vuole mettere ordine nella meccanica statistica e lo fa proponendo un punto di vista astratto in cui le tensioni si sciolgono nel formalismo. La perfezione adamantina della costruzione matematica di Gibbs suona tuttavia una sorta di ritirata strategica di fronte alla difficoltà di affrontare i problemi sul terreno della fisica. Il libro di Boltzmann, invece, è come il suo autore: apparentemente sicuro della propria enciclopedica conoscenza, ma in realtà pieno di dubbi e lotte interiori, prolisso e involuto, continuamente teso a conciliare l'inconciliabile.

Come tutto ebbe inizio

Esistono numerose introduzioni alla storia della teoria cinetica e ai contributi di Ludwig Boltzmann (1844-1906).⁴ Pertanto in questa sezione mi limiterò ad alcuni momenti fondamentali, mettendo soprattutto in rilievo quelle tensioni concettuali implicite nel lavoro di Boltzmann cui si è accennato sopra.

La teoria cinetica (soprattutto dei gas, sebbene modelli cinetici vengano presto proposti anche per i fluidi e i solidi) nasce verso la metà del

⁴ Nel primo caso si possono consultare i già citati (Brush, 1976, 1983) insieme al più recente (Uffink, 2007); nel secondo caso si vedano (Cercignani, 1998; Lindley, 2001; Badino, 2005b).

diciannovesimo secolo come tentativo di fornire una spiegazione dei fenomeni termici. Per buona parte dell'Ottocento la produzione, il trasporto e la trasformazione del calore – con tutti i processi fisico-chimici ad esso associati quali le trasformazioni di fase – erano riferiti al comportamento di una comune sostanza indistruttibile detta “calorico”. L'idea cruciale della teoria cinetica è che, in realtà, ciò che macroscopicamente identifichiamo come “calore” derivi dal moto libero delle molecole microscopiche e dalla loro interazione meccanica. È importante sottolineare due aspetti. In primo luogo i fenomeni termici sono in questo modo ricondotti al moto *libero* delle molecole in contrapposizione al moto *vincolato* (ossia le vibrazioni che hanno luogo in complessi molecolari più grandi) che successivamente furono associate a fenomeni ottici ed elettromagnetici. In secondo luogo si suppone che le molecole – più in generale le particelle, se vogliamo includere i singoli atomi – interagiscano attraverso collisioni che sono descritte dalle normali leggi macroscopiche delle collisioni meccaniche.⁵

Il primo a sviluppare questa idea in un consistente modello per la termodinamica fu Rudolf Clausius (1822-1888) (Clausius, 1854, 1857). Egli introdusse anche due concetti che ebbero notevole fortuna in seguito. In primo luogo il concetto di entropia come misura delle limitate possibilità di trasformare una riserva di calore in lavoro meccanico (Clausius, 1856). Mediante questa nozione Clausius riuscì a riformulare il secondo principio della termodinamica come la proposizione secondo cui l'entropia dell'universo tende ad un massimo. In secondo luogo, Clausius fece uso della distanza media che una molecola percorre tra due collisioni successive (libero cammino medio) per spiegare i processi di diffusione di un gas (Clausius, 1859). Il concetto di libero cammino medio fu uno dei primissimi esempi di uso delle considerazioni probabilistiche. Per giungere alla distanza percorsa in media fra due collisioni successive Clausius dovette calcolare la probabilità che una molecola collida con un'altra. Il modello adottato da Clausius era estremamente rudimentale, ma sufficiente a fornire una buona stima dell'ordine di grandezza di questa quantità.

Clausius era personalmente molto cauto nell'uso di tecniche probabilistiche, ma la sua linea argomentativa fu ripresa e sviluppata negli anni Sessanta da James Clerk Maxwell (1831-1879). La grande idea di Maxwell fu che lo stato cinetico di un gas – e quindi il suo stato termodinamico

⁵ Il primitivo modello secondo cui le molecole sono masse che seguono le leggi dell'urto elastico fu successivamente affinato supponendo l'esistenza di forze attrattive (deboli) ad ampio raggio combinate con forze repulsive (forti) a corto raggio.

– può essere descritto da una speciale grandezza detta *funzione di distribuzione* (Maxwell, 1860, 1867). Ogni volta che due molecole collidono, le loro velocità cambiano. Le molecole possiedono certe velocità prima della collisione e altre velocità dopo la collisione. Ovviamente l'energia cinetica totale si conserva, ma le specifiche velocità in uscita dipendono dagli angoli di impatto durante la collisione come ogni appassionato di biliardo sa bene. Siccome ad ogni istante, in un volume anche molto piccolo di gas, hanno luogo moltissime collisioni, le velocità molecolari vengono continuamente rimescolate. La funzione di distribuzione $f(v, t)$ ci dice quante molecole hanno velocità v all'istante t . Essa quindi fornisce una fotografia del modo in cui i possibili valori di velocità sono distribuiti tra le molecole di gas.

Assumendo, come fa Maxwell, che le velocità molecolari possano cambiare solo per effetto delle collisioni, la funzione di distribuzione, in generale, dovrebbe cambiare molto rapidamente. La domanda che si pose Maxwell è: esiste una forma della funzione di distribuzione che non cambia mai nel tempo? In altri termini, esiste un modo di distribuire la velocità fra le molecole tale che, date le continue collisioni, il *numero totale* di quelle che possiedono una certa velocità non cambia mai? Per rispondere a questa domanda bisognava fare qualche assunzione sulla probabilità di collisione un po' più impegnativa di quelle di Clausius. L'assunzione specificatamente avanzata da Maxwell fu la seguente: la probabilità che una molecola di velocità v_1 collida con una molecola di velocità v_2 dipende solamente da quante molecole in totale hanno velocità v_1 e v_2 e non da come esse sono allocate nello spazio. Questa ipotesi – generalmente nota come *Stoßzahlansatz* (“assunzione sul numero di collisioni”) e a cui mi riferirò più brevemente con la sigla SZA – afferma sostanzialmente che le collisioni molecolari sono eventi statisticamente indipendenti. Ci sono due assunzioni nascoste nella SZA, una abbastanza innocua ed una estremamente problematica.

La prima assunzione è che le molecole siano sparpagliate in modo disordinato nello spazio. In termini più precisi, se si seleziona un sottovolume del volume a disposizione, il numero di molecole di velocità arbitraria contenute nel sottovolume sta al numero totale di molecole di quella velocità nella stessa proporzione in cui il sottovolume sta al volume totale. Solo in questo modo è possibile garantire che il numero di collisioni non dipenda dalla regione di spazio in cui la molecola si trova. La seconda assunzione è che le correlazioni dinamiche stabilite dalle collisioni decadano molto rapidamente. Si ricordi il demone di Laplace: gli eventi meccanici sono

eventi deterministici. Ciò significa che il fatto che una certa collisione abbia luogo ad un certo istante determina tutto quello che avverrà in tutti gli istanti successivi e tutto ciò che è avvenuto negli istanti precedenti. Ipotizziamo che la molecola A collida con la molecola B all'istante t_1 . Il carattere meccanico di questo evento implica che le collisioni successive della molecola A dipendano dal fatto che a t_1 essa ha colliso con B . (E, viceversa, le collisioni precedenti hanno necessariamente condotto alla collisione con B a t_1). In altri termini, si è stabilita una correlazione dinamica fra A e B a t_1 , una correlazione che influenza l'intera storia successiva di A e di B . Ma la SZA racconta un'altra storia. In questo caso le collisioni molecolari sono considerate analoghe al lancio di un dado. Quando lanciamo un dado la nostra assunzione di base è che la probabilità di un certo risultato è indipendente da quante volte il dado è stato lanciato in precedenza e dai risultati conseguiti. La storia passata del dado viene, per così dire, azzerata ad ogni lancio. Lo stesso accade per le collisioni molecolari secondo la SZA. La probabilità che la molecola A , con velocità v_1 collida con *una qualsiasi* molecola di velocità v_2 dipende *solo* da quante molecole di velocità v_2 sono presenti e non dalla storia passata di A esattamente come l'ottenere un certo risultato lanciando un dado dipende solo dal numero di modi in cui tale risultato può essere conseguito.

Anche ad un primo esame balza agli occhi che questa assunzione è profondamente in contrasto con la natura meccanica delle collisioni molecolari. Da una parte si assume che, individualmente, le molecole interagiscano secondo leggi meccaniche e quindi stabiliscano delle correlazioni dinamiche. Dall'altra si assume che, quando si calcola il numero totale di collisioni di un certo tipo – o, che è lo stesso, la probabilità di tali collisioni – le correlazioni dinamiche siano azzerate. È questo il primo esempio di quella tensione latente che attraversa l'intera teoria cinetica e la meccanica statistica. Una tensione ancora oggi non risolta.

Utilizzando abilmente la SZA Maxwell dimostrò che la funzione stazionaria di cui sopra esiste ed ha una forma molto simile alla classica curva a campana di Gauss. Questa “distribuzione di Maxwell”, una volta raggiunta, si mantiene indefinitamente nel tempo se le collisioni si svolgono secondo la SZA. Essa è quindi il perfetto analogo cinetico dello stato di equilibrio termico. In effetti, usando questa distribuzione Maxwell dimostrò il teorema di equipartizione che regola come l'energia cinetica si ripartisce allo stato di equilibrio.⁶

⁶ In breve, il teorema di equipartizione afferma che ogni grado di libertà del sistema

L'argomento probabilistico usato da Maxwell nel 1860 e da lui stesso perfezionato nel 1867 consentiva di calcolare direttamente la forma della funzione che non veniva ulteriormente modificata dalle collisioni. Era pertanto una prova che la distribuzione di Maxwell è una distribuzione di equilibrio. Molto più complicato era però dimostrare l'inverso di questa proposizione, vale a dire che la distribuzione di Maxwell è anche *l'unica* distribuzione di equilibrio possibile. L'impresa di provare l'unicità della distribuzione di Maxwell aveva un profondo significato fisico: se si fossero trovate altre distribuzioni con le caratteristiche della maxwelliana, ne sarebbe conseguito che la teoria cinetica non era in grado di discriminare fra stati di falso equilibrio e l'unico stato di equilibrio termodinamico. La possibilità che la teoria cinetica produca artefatti senza un correlato fisico avrebbe minato l'impianto complessivo della teoria e l'uso delle tecniche su cui essa si fondava.

Gli sforzi di Maxwell per ottenere una dimostrazione dell'unicità della distribuzione di equilibrio portarono a ben poco. Gli argomenti proposti nel 1860 e nel 1867 risultarono essere una *petitio principii* e un circolo vizioso rispettivamente.⁷ Si noti che il problema affrontato da Maxwell aveva tutte le caratteristiche di un rompicapo nel senso di Kuhn. Si trattava di una questione completamente definita nell'ambito della teoria cinetica, la cui possibilità di soluzione veniva assunta fin dal principio. Ciò non significava affatto, tuttavia, che il rompicapo fosse semplice.

Il teorema-H

Il sonno meccanicistico

Boltzmann cominciò a dedicarsi a questo problema fin dalla fine degli anni Sessanta dell'Ottocento e ne propose una soluzione nel 1872. I presupposti e le implicazioni di questa soluzione non sono chiari neppure oggi e sono tuttora fonte di dibattito fra fisici e filosofi della scienza. Motivo di divisione fra gli storici è invece la ricostruzione del percorso che condus-

(corrispondente ai moti traslatorio, rotatorio e vibratorio) ottiene la stessa quantità di energia.

⁷ L'idea centrale dell'argomento del 1867 non era tuttavia scorretta. Boltzmann stesso mostra come renderla rigorosa nell'ultimo capitolo della *Gastheorie*.

se Boltzmann a formulare la sua peculiare concezione della teoria cinetica e soprattutto del secondo principio della termodinamica. Secondo una versione nata negli anni Settanta del secolo scorso, le vicende si svolsero pressappoco nel modo seguente.⁸ Per dimostrare che la distribuzione di Maxwell è l'unica distribuzione di equilibrio, nel 1872 Boltzmann costruì un argomento in due parti.⁹ In primo luogo derivò un'equazione differenziale rappresentante la variazione temporale della funzione di distribuzione. Tale equazione, ancora oggi nota come equazione di Boltzmann, fornisce una descrizione completa del modo in cui la funzione di distribuzione cambia nel tempo in seguito alle collisioni molecolari. L'equazione di Boltzmann ci consente di determinare la distribuzione al tempo t_1 se la conosciamo al tempo t_0 , ma non ci dice nulla sulla direzione generale di evoluzione della funzione di distribuzione. Per tale ragione Boltzmann introdusse un ulteriore funzionale H della funzione di distribuzione $f(v, t)$ definito dall'espressione:

$$H = \int dv f(v, t) \log f(v, t)$$

Poiché H dipende da $f(v, t)$, la sua evoluzione temporale dipende a sua volta anch'essa dall'equazione di Boltzmann. Con un calcolo non sempre chiarissimo,¹⁰ Boltzmann mostrò che la funzione H tende ad un valore di minimo che viene raggiunto quando la $f(v, t)$ è proprio la distribuzione di Maxwell. Questo risultato, noto come teorema- H , conferma che esiste una sola distribuzione di equilibrio – la distribuzione di Maxwell – cui il gas tende per effetto delle sole collisioni molecolari. In breve: la versione cinetica del secondo principio della termodinamica.¹¹ Martin Klein e altri hanno sostenuto che a questo punto della sua teoria Boltzmann ritenesse la sua dimostrazione rigorosa e priva di eccezioni. In altre paro-

⁸ Tra i primi storici a sostenere questa concezione si trovano Martin Klein e Thomas Kuhn (Klein, 1970, 1973; Kuhn, 1978). Sostenitori più recenti sono (Uffink, 2007) e (Brown e altri, 2009). A ben guardare, tuttavia, questa tradizione comincia già con il classico libro di Paul Ehrenfest e Tatiana Afanasyeva (Ehrenfest e Afanasyeva-Ehrenfest, 1911). Michel Janssen ha infatti notato che è proprio attraverso la lettura fornita dagli Ehrenfest che Klein ha sviluppato la sua interpretazione del lavoro di Boltzmann (Janssen, 2002).

⁹ (Boltzmann, 1872, 1909, I, 316-402); traduzione italiana in (Badino, 2005a, 103-198).

¹⁰ Per i dettagli si veda (Badino, 2005b, 41-46).

¹¹ Alla conclusione del suo lavoro Boltzmann mostrò anche che la funzione H differisce dall'entropia semplicemente per un cambio di segno e per costanti di conversione.

le, Boltzmann pensava di aver dimostrato con tecniche puramente meccaniche che il gas tende necessariamente all'equilibrio termico e da esso mai si discosta una volta raggiunto. La teoria cinetica avrebbe mimato perfettamente la termodinamica fenomenologica.

Per alcuni anni, continua Klein, Boltzmann si mantenne in questa sorta di "sonno meccanicistico" dal quale, nel 1876, il suo collega Josef Loschmidt pensò provvidenzialmente di svegliarlo. Loschmidt sostenne che la teoria cinetica non può mai giungere ad una versione deterministica del secondo principio della termodinamica, ma può al massimo aspirare a darne una lettura statistica (Loschmidt, 1876). L'argomento di Loschmidt, complesso e parte di un più ampio programma di ricerca, si svolgeva nel modo seguente. Ammettiamo che esista una sequenza di collisioni molecolari che cambiano la funzione di distribuzione da uno stato iniziale arbitrario fino ad uno stato di equilibrio. La meccanica, tuttavia, non distingue alcuna direzione temporale nelle collisioni. Le stesse collisioni svolte all'indietro nel tempo sono descritte dalle stesse identiche equazioni della meccanica sostituendo semplicemente le occorrenze della variabile temporale t con $-t$.¹² Possiamo allora supporre di invertire le velocità delle molecole che hanno raggiunto uno stato di equilibrio; per effetto di questa inversione, il gas ripercorrerà l'intera sequenza di collisioni all'indietro fino a giungere allo stato di non-equilibrio da cui era partito. Otterremo così un processo che inizia con uno stato di equilibrio e si conclude con uno stato di non-equilibrio, in aperto contrasto con l'esperienza. Contrariamente alla termodinamica, la versione cinetica del secondo principio consente una selezione delle condizioni iniziali in grado di violare il principio stesso. Un essere umano non è in grado di operare questa selezione, ma la natura sì e di conseguenza esiste una possibilità non nulla che il sistema si allontani spontaneamente dallo stato di equilibrio.

Secondo Klein questo argomento di Loschmidt cambiò radicalmente il punto di vista di Boltzmann. Svegliatosi dal sonno dogmatico, il fisico austriaco divenne consapevole di un nuovo significato del teorema- H : il secondo principio è una legge probabilistica e lo stato di equilibrio è semplicemente di gran lunga il più probabile, anche se è sempre possibile congegnare stati che conducano a comportamenti bizzarri e improbabili. Nel 1877 egli addirittura propose una tecnica combinatoria per calcolare

¹² Le equazioni di moto della meccanica, a partire dal secondo principio della dinamica, sono quadratiche rispetto al tempo, quindi un cambiamento di segno non altera la loro forma.

direttamente la probabilità di stato, di cui riassumo qui le linee principali.¹³ Come si è ricordato sopra, uno stato del sistema è definito da quante molecole possiedono una certa velocità. Ammettiamo che le velocità possibili che le molecole possano assumere siano $v_1, v_2, v_3 \dots v_m$; di conseguenza una distribuzione sarà data dai numeri $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ che specificano quante delle N molecole totali hanno le rispettive velocità. Per assegnare una probabilità alla distribuzione di stato, Boltzmann notò un punto essenziale. La distribuzione di stato ci dice *quante* molecole possiedono una certa velocità, ma non *quali*. Poniamo che la i -esima molecola abbia velocità v_i e la j -esima abbia velocità v_j . Se scambiamo le velocità di queste due molecole, la descrizione individuale dello stato – che Boltzmann chiama *complezione* – cambia: passiamo da una complezione in cui la i -esima molecola ha velocità v_i ad una in cui essa ha velocità v_j . Tuttavia la distribuzione di stato non cambia: il numero di molecole con velocità v_i e v_j rispettivamente rimane lo stesso.

In breve, ogni distribuzione di stato è compatibile con un numero di complessioni uguale al numero delle possibili permutazioni fra i suoi membri. Usando il calcolo combinatorio, è facile mostrare che il numero di complessioni compatibili con la generica distribuzione $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ è:

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots \cdot n_m!} \quad (*)$$

Boltzmann utilizzò questo numero come misura della probabilità della distribuzione¹⁴ e dimostrò che quando $n_1, n_2, n_3, \dots, n_m$ è la distribuzione di Maxwell, W è di gran lunga maggiore di tutti gli altri valori possibili. Per riassumere, la versione della storia sostenuta da Klein, Kuhn e, in tempi più recenti, da Jos Uffink, Wayne Myrvold e Harvey Brown è che nel 1872 Boltzmann considerava il suo teorema- H valido senza alcuna eccezione, nel 1876 venne svegliato dal suo sonno meccanicistico da Loschmidt, formulò nel 1877 una concezione probabilistica del secondo principio e del teorema- H alla quale si attenne per il resto della sua vita.

¹³ (Boltzmann, 1877, 1909, II, 164-223); traduzione italiana in (Badino, 2005a, 199-262).

¹⁴ Affinché si tratti di una misura ben definita di probabilità, l'espressione (*) andrebbe normalizzata dividendola per il numero totale di tutte le complessioni possibili. Boltzmann evita questo passaggio usando l'espressione $\log W$ e notando che in questo modo tale fattore di normalizzazione diviene una costante additiva.

Questa versione della storia, molto popolare anche fra i fisici, è stata contestata soprattutto in tempi recenti.¹⁵ I punti deboli della tesi del “sonno meccanicistico” sono molti. In primo luogo, essa presuppone una lettura altamente selettiva del lavoro di Boltzmann. In particolare, la teoria del 1872 andrebbe interpretata in modo letterale: Klein e altri hanno sostenuto che, il fatto che Boltzmann non menzioni esplicitamente l’esistenza di eccezioni al teorema-*H* implica che egli considerava tale teorema universalmente valido. Al di là del fatto che questa mossa consiste nel considerare la mancanza di evidenza come evidenza della mancanza – non un buon argomento logico in ogni caso – essa si scontra con la necessità, per i sostenitori del “sonno meccanicistico” di adottare un’interpretazione più rilassata di ciò che Boltzmann ha fatto dopo il supposto risveglio. Contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, la teoria combinatoria del 1877 non costituì affatto il nuovo nucleo dell’approccio di Boltzmann. Al contrario, essa rimase un’astrusa, benché ingegnosa, tecnica di calcolo senza alcun impatto concettuale.¹⁶

Di fatto Boltzmann continuò ad utilizzare il linguaggio, le tecniche matematiche e i concetti sviluppati nel 1872, che, come si può facilmente vedere scorrendo le prime pagine delle qui presenti *Lezioni sulla teoria del gas*, rimarranno la spina dorsale della sua concezione. Si aggiunga che Boltzmann mai, neppure in occasione degli appassionati elogi funebri pronunciati in onore del suo amico e collega Loschmidt,¹⁷ ammise una svolta drammatica nelle sue concezioni del secondo principio e del teorema-*H*. Come spiegare, dunque, l’assenza di evidenze testuali di una così radicale svolta? I sostenitori della tesi del sonno meccanicistico si sono appellati ad un non meglio definito stile boltzmanniano teso a cancellare le tracce del proprio percorso intellettuale. In generale, essi hanno sostenuto che la mancanza di elementi che confortassero direttamente la loro tesi non era tanto grave a patto di assumere un atteggiamento conciliante verso il lavoro di Boltzmann post-1877 e di leggere le sue successive affermazioni in senso metaforico. Il dubbio che l’atteggiamento conciliante fosse principalmente rivolto alla tesi stessa del sonno meccanicistico è legittimo.

¹⁵ Si vedano in particolare (Von Plato, 1994) e (Janssen, 2002); la posizione presentata qui è stata discussa in (Badino, 2011) a cui si rimanda per i dettagli.

¹⁶ Dopo il 1877 Boltzmann utilizzò l’approccio combinatorio solo per affrontare la teoria cinetica della dissociazione (Boltzmann, 1884b, 1909, III, 66-100). Al di là di ciò, essa venne adoperata, come nella *Gastheorie*, in qualità di illustrazione pedagogica.

¹⁷ I testi degli elogi, tenuti nel 1895, sono pubblicati in (Boltzmann, 1905a).

Una storia più complessa

Ai dubbi metodologici che questa mossa suggerisce si aggiungono problemi cronologici. La tesi del sonno meccanicistico presuppone ovviamente che Boltzmann fosse all'oscuro del possibile significato statistico del secondo principio quando derivò il teorema-*H*. In realtà, e questo è un punto trascurato dai sostenitori del sonno meccanicistico, già nel 1869 Loschmidt aveva proposto un ingegnoso argomento per mostrare che l'equilibrio cinetico è essenzialmente una questione di probabilità (Loschmidt, 1869).¹⁸ La frequentazione quotidiana fra Loschmidt e Boltzmann al dipartimento di fisica dell'Università di Vienna sarebbe già sufficiente per affermare che il secondo doveva avere una conoscenza diretta e approfondita delle idee del primo. Un Boltzmann sorpreso nel 1876 da un argomento sviluppato da un collega con cui andava regolarmente all'Opera non sembra molto verosimile. Ma a voler essere scettici fino in fondo, si deve notare che la conoscenza di Boltzmann dell'argomento di Loschmidt e delle sue conseguenze è accertata da un articolo di rassegna che egli scrisse durante il suo soggiorno in Germania (Hörz e Laass, 1989) in cui fornisce un resoconto dettagliato dell'articolo di Loschmidt.¹⁹

Insomma, la tesi del sonno meccanicistico può a prima vista contare su semplicità e coerenza, ma ad un esame più accurato rivela contenere un po' troppo della prima e non abbastanza della seconda. Ed è proprio sull'arricchimento dell'immagine derivante da un'analisi storica più accurata che voglio qui trarre l'attenzione del lettore. La teoria del 1872 non nacque come una diretta generalizzazione delle collisioni meccaniche. Seguì invece un percorso complesso nel quale Boltzmann combinò abilmente diverse risorse concettuali (Badino, 2011). Fin dalla fine degli anni Sessanta Boltzmann aveva ormai chiaro che ci sono almeno tre vie per giungere alla distribuzione di equilibrio, ognuna delle quali mette in evidenza elementi diversi dell'intricata combinazione di meccanica e probabilità.

¹⁸ L'argomento di Loschmidt è una versione, per così dire, inanimata del celebre "demone di Maxwell" introdotto due anni più tardi (Maxwell, 1871). Il demone di Maxwell è un essere dalle facoltà finissime in grado di selezionare e manipolare molecole individuali. Usando le proprie facoltà egli potrebbe spostare a piacimento molecole più veloci o più lente da una parte all'altra di un sistema alterandole lo stato termodinamico. Loschmidt sostenne un argomento molto simile in cui però il demone era rimpiazzato da un congegno meccanico.

¹⁹ (Boltzmann, 1870); è interessante notare che questo articolo non fu incluso nella raccolta dei lavori scientifici di Boltzmann.

L'articolo a cui bisogna guardare è quello pubblicato nel 1868, autentico gioiello di fisica matematica inspiegabilmente trascurato dagli specialisti (Boltzmann, 1868, 1909, I, 49-96). Nella prima parte Boltzmann sviluppa una classica analisi delle collisioni meccaniche mostrando che la distribuzione di Maxwell soddisfa la naturale condizione di equilibrio che tutte le collisioni siano in media bilanciate. Ma è nella seconda parte che Boltzmann affronta la questione dell'unicità. In primo luogo egli propone un argomento combinatorio più complesso di quello del 1877 e senza dubbio più sofisticato.²⁰ L'idea centrale di questo argomento è sempre quella di derivare la forma della distribuzione di equilibrio imponendo la condizione di massima probabilità, ma in questo caso la probabilità è definita in modo diverso. Boltzmann definisce la probabilità che una molecola possieda una certa velocità come proporzionale al numero dei modi in cui la velocità rimanente può essere distribuita tra le altre molecole.²¹ A partire da questa definizione egli calcola abilmente le probabilità nel caso generale, le estende ad un continuo di velocità e ricava la distribuzione di Maxwell.²²

Il punto che Boltzmann sottolinea immediatamente è che questo argomento fornisce una prova dell'unicità della distribuzione di Maxwell in quanto esiste solo una distribuzione di massima probabilità. Tuttavia, l'argomento combinatorio è molto astratto e più simile ad un problema matematico. Per questa ragione Boltzmann aggiunge un terzo importante argomento. Ad un occhio moderno questo argomento colpisce per la sua generalità al punto che potremmo classificarlo sotto la rubrica "dinamica

²⁰ Per i dettagli di questo argomento e per un confronto con la tecnica usata nel 1877 si vedano (Bach, 1990; Costantini *e altri*, 1996; Costantini e Garibaldi, 1997; Badino, 2009).

²¹ Ad esempio, assumiamo che vi siano N molecole e che la velocità possa essere divisa in unità discrete di dimensione ϵ , ovvero si possa avere velocità $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, n\epsilon$, dove $n\epsilon$ è il valore massimo (ossia è pari alla velocità corrispondente all'energia cinetica totale). Se una molecola possiede velocità $n\epsilon$, non ne resta alcuna da distribuire fra le altre, vale a dire vi è un solo stato possibile. Se invece la molecola ha velocità $(n-1)\epsilon$, esiste ancora un ϵ di velocità da distribuire e vi saranno quindi $N-1$ stati possibili (corrispondenti al fatto che ognuna delle $N-1$ molecole restanti possieda quell'unico ϵ). Il ragionamento può essere facilmente esteso agli altri casi.

²² Il calcolo di Boltzmann è tutt'altro che semplice: si tratta di calcolare i modi di distribuzione di una grandezza data la condizione di conservazione di quella grandezza. Sebbene essenzialmente trascurata dai fisici, questa procedura rimase l'unico modo per risolvere il problema fino al 1922, quando Charles Galton Darwin e Ralph Fowler ne propporranno una generalizzazione usando il raffinato metodo analitico dei punti di sella (Darwin e Fowler, 1922).

generale". Boltzmann suppone uno spazio astratto i cui punti sono gli stati del gas preso come un tutto²³ e le cui curve solo le traiettorie temporali del gas stesso. Se, in un tempo lungo a piacere, la traiettoria attraversa tutti i punti fisicamente possibili – vale a dire tutti gli stati compatibili con la conservazione dell'energia – si può dimostrare che la funzione di distribuzione dipende solo dall'energia totale e il suddetto argomento combinatorio – che si basa sul calcolo di ripartizione dell'energia – conduce direttamente alla distribuzione di Maxwell.

Pertanto, fin dal 1868 Boltzmann aveva in mano la soluzione del problema dell'unicità. Quello che gli mancava era una traduzione cinetica di questa soluzione, traduzione che formulò nel 1872 dopo aver esplorato le potenzialità delle altre vie nel 1871 (Boltzmann, 1871a,b,c). Ma c'è un punto anche più interessante che segue da questa constatazione. L'argomento combinatorio era puramente probabilistico, trattava l'evoluzione temporale di un gas come se fosse l'estrazione di biglie colorate da un'urna, senza alcun carattere meccanico; di contro il metodo cinetico usava le leggi delle collisioni più la SZA il cui statuto era ancora oscuro. Infine, il metodo dinamico generale assumeva una strana traiettoria in grado di attraversare tutti gli stati fisicamente possibili. Più tardi, l'assunzione che una tale traiettoria esista diverrà nota come *ipotesi ergodica*, una delle più controverse assunzioni della fisica contemporanea.²⁴ L'ipotesi ergodica riguarda le traiettorie in un astratto spazio degli stati, quindi è un'ipotesi meccanica nella misura in cui il sistema passa da uno stato all'altro seguendo leggi meccaniche. Allo stesso tempo, essa sembra implicare un continuo rimescolamento delle velocità fra le particelle che Boltzmann tenta a più riprese di attribuire alla frequenza degli urti, all'alto numero di molecole coinvolte e così via. Nella teoria del 1868, insomma, argomenti probabilistici, collisioni meccaniche e astratte considerazioni dinamiche si intrecciano in un amalgama tutt'altro che coerente.

Fin dall'inizio degli anni Settanta, il problema dell'equilibrio si presenta allora a Boltzmann non già come una ben definita questione meccanica da risolversi con un'analisi diretta che produca proposizioni deterministiche, ma come un enigma complesso che può essere affrontato da dire-

²³ In altri termini, lo stato del gas è dato da un singolo punto in uno spazio $6N$ -dimensionale anziché una "nuvola" di punti in uno spazio 6-dimensionale corrispondente allo stato di ogni singola molecola.

²⁴ La prima chiara formulazione dell'ipotesi ergodica e della sua funzione si trova in (Maxwell, 1879); si veda anche (Von Plato, 1991).

zioni diverse, con tecniche e con concetti diversi. Inoltre, sembra che una soluzione completa debba in qualche modo includere tutti questi concetti, anche se a prima vista appaiono in contraddizione fra loro. Esiste un linguaggio o un punto di vista abbastanza generale da permetterci di unificare le tecniche combinatorie, l'ipotesi ergodica e l'approccio cinetico? Qual è la natura di un problema che richiede l'assunzione di collisioni meccaniche e allo stesso tempo si fonda sull'analogia con i giochi di fortuna? Queste sono le profonde tensioni che attraversano il lavoro di Boltzmann: esse sono alimentate dal tentativo di sviluppare risorse concettuali adeguate per trattare il polimorfo e sfuggente problema dell'equilibrio. L'estremo tentativo di questa lotta boltzmanniana per dare una forma accettabile all'eresia con cui stava lavorando si può trovare proprio nelle *Lezioni sulla teoria del gas*.

Le *Lezioni sulla teoria del gas*

Genesi e struttura del libro

Non sappiamo molto del processo che condusse alla composizione delle *Lezioni*. Verso la conclusione della sua carriera, Boltzmann cominciò a dedicarsi con sempre maggior impegno alla stesura di libri di testo su varie parti della fisica. Fino alla fine degli anni Novanta dell'Ottocento, la sua produzione scientifica si era concretizzata solo in articoli pubblicati su riviste specialistiche. Le qualità didattiche di Boltzmann erano tuttavia ampiamente apprezzate dai suoi studenti prima a Graz e poi a Vienna. Suoi allievi che diventeranno fisici o chimici famosi come Walther Nernst, Svante Arrhenius o Paul Ehrenfest sono concordi nel dipingere Boltzmann come un professore attento e fonte di continua ispirazione. Resta il fatto che, durante gli anni di maggiore attività di ricerca, egli non sentì mai il bisogno di comporre manuali in proprio.

Il cambiamento di rotta che portò Boltzmann a diventare un prolifico scrittore di testi didattici ha più a che fare con il clima scientifico di fine secolo che con la generica consacrazione di un maestro della fisica classica. A partire dalla metà degli anni Ottanta importanti sviluppi cominciarono a manifestarsi nei settori della fisica a cui Boltzmann era maggiormente interessato. La nascita della chimica fisica di Wilhelm Ostwald, Jacobus H. van't

Hoff e Walther Nernst, l'affermarsi sul continente della teoria di Maxwell e i lavori di Poincaré sulla meccanica e le equazioni differenziali si avvicendarono quasi senza soluzione di continuità. Di fronte a questi sviluppi, Boltzmann percepì la necessità di dare una sintesi ordinata del suo punto di vista mediante lavori di ampio respiro. In effetti, come vedremo anche in seguito, l'ultima parte della vita di Boltzmann fu soprattutto occupata dai tentativi di chiarire fraintendimenti, rispondere ad attacchi, rinfocolare polemiche e, in generale, combattere per l'esistenza stessa delle sue idee (Blackmore, 1995).

Il primo progetto cui Boltzmann si dedicò fu la stesura delle sue lezioni sulla teoria di Maxwell dell'elettromagnetismo, pubblicate fra il 1891 e il 1893 (Boltzmann, 1893). Questo testo, come tutti quelli che seguiranno, venne curato dall'editore Barth di Lipsia, al tempo la casa editrice più importante dell'Europa continentale per le pubblicazioni scientifiche. Nel 1896, appena finito il primo volume delle *Lezioni*, Boltzmann cominciò a lavorare all'ambizioso progetto di un trattato in due volumi sulla meccanica che tuttavia verrà completato solo molto più tardi (Boltzmann, 1904).²⁵ Più tardi, nel 1905, Hugo Bucholz cercò di convincerlo a scrivere un libro sulla teoria del potenziale (Höflechner, 1994, II, doc 680-681), un progetto che, se anche Boltzmann fu mai intenzionato ad intraprendere, venne interrotto dalla sua morte nel 1906. Al trittico di testi dedicati ad elettromagnetismo, meccanica e teoria dei gas si può anche aggiungere il lungo articolo sulla teoria cinetica per l'enciclopedia delle scienze matematiche diretta da Felix Klein e Arnold Sommerfeld che Boltzmann scrisse insieme al suo assistente Josef Nabl (Boltzmann e Nabl, 1907). Sebbene l'articolo porti la data di completamento dell'ottobre 1905, fu in effetti pubblicato postumo nel 1907.

La stesura delle *Lezioni* si incastra in questo ampio progetto teso a definire la posizione di Boltzmann rispetto agli sviluppi della fisica moderna. È ad esempio significativo che nel 1896 egli pubblicò la prima parte del libro, dedicata alla teoria del gas monoatomico, differendo al 1898 la seconda parte che tratta della teoria di van der Waals, i fenomeni di dissociazione e il gas poliatomico. In questo periodo Boltzmann stava affrontando vari attacchi alle sue posizioni e ogni passo doveva essere ben ponderato (Höflechner, 1994, I, 159-161). Il libro, comunque, ebbe subito un grande successo e Boltzmann cercò di disseminarne il contenuto presso

²⁵ Il primo accenno al trattato sulla meccanica si trova in una lettera a Svante Arrhenius del 3 gennaio 1896 (Höflechner, 1994, II, doc 423).

possibili alleati.²⁶ Fu tradotto in francese e in russo fin dall'inizio del ventesimo secolo, mentre la prima traduzione inglese arriverà molto più tardi e quella italiana appare solo ora.

Le *Lezioni* sono formalmente divise in due parti, ma furono concepite come un'unità. Esse contengono l'essenza del lavoro di Boltzmann in teoria dei gas a partire dalla fine degli anni Sessanta dell'Ottocento. La prima parte si occupa dell'analisi delle collisioni molecolari e delle conseguenze che possono essere derivate da esse. Nei tre capitoli che la costituiscono, Boltzmann tratta il problema dell'irreversibilità e dell'equilibrio termico per poi generalizzare il suo approccio ai fenomeni di trasporto (conduzione termica, viscosità e diffusione). La seconda parte è dedicata agli sviluppi maturati nei tardi anni Settanta (teoria di van der Waals e della dissociazione) e a questioni tecnicamente molto avanzate come il teorema di Liouville, di equipartizione e del viriale. Una discussione accurata del libro occuperebbe, ovviamente, un libro a se stante. Per guidare il lettore attraverso il significato complessivo del lavoro, mi concentrerò quindi su due aspetti che, oltre ad aver lasciato un'impronta caratteristica sulla meccanica statistica successiva, illustrano bene la profonda tensione che percorre la fisica di Boltzmann. I due aspetti riguardano il concetto di caos molecolare e l'ipotesi ergodica.

Il caos molecolare

Si è visto che fin dalla fine degli anni Sessanta Boltzmann aveva ben chiaro che la teoria cinetica dei gas richiedeva una complessa combinazione di argomenti meccanici e probabilistici. È verosimile che intorno a questo periodo egli cominciasse a intravedere la necessità di un approccio più generale che avrebbe portato alla moderna meccanica statistica. Gli ingredienti di questo approccio erano (1) strumenti formali più potenti provenienti dalla tradizione della meccanica analitica e (2) nuove tecniche combinatorie con cui trattare le questioni probabilistiche. Restava tuttavia il problema del fondamento concettuale che avrebbe dovuto consentire questa sintesi. Per diversi anni una discussione approfondita sulle caratteristiche di questo fondamento concettuale non venne affrontata. Parte della ragio-

²⁶ Si vedano le lettere a FitzGerald e a Lorentz inviate il 12 dicembre 1895 (il primo volume era stato completato in settembre) (Höflechner, 1994, II, doc 416-417).

ne sta nel grande successo empirico dell'equazione di Boltzmann e delle sue applicazioni ai fenomeni di trasporto termico, un successo che, se da una parte spinse a cercare nuove generalizzazioni e ancora più universali applicazioni, dall'altra fece sentire come meno urgente l'analisi dei fondamenti. Inoltre, è bene ricordare che la meccanica statistica era allora una disciplina nascente, praticata da un numero molto ristretto di iniziati. Al di fuori di questa cerchia, e a volte anche al suo interno, il confronto aperto con l'eresia che stava alla base della teoria stessa era qualcosa da differire il più possibile.²⁷

Questa situazione di attesa tattica continuò fino a che un piccolo evento non scatenò un'imprevedibile serie di conseguenze. Nell'estate del 1894 Boltzmann andò ad Oxford per ricevere un dottorato onorario e per partecipare al meeting annuale della British Association for the Advancement of Science, un meeting che definirà "indimenticabile" nella prefazione alle *Lezioni*. Oltremanica il suo lavoro era più seguito ed apprezzato che sul continente, ragion per cui Boltzmann poté beneficiare di molte proficue discussioni. Come conseguenza apparentemente marginale di quelle discussioni, il successivo 25 ottobre Edward P. Culverwell pubblicò su *Nature* una lettera in cui, prendendo spunto dalla nuova edizione del libro di Henry Watson, si interrogava sul reale significato del teorema-*H* (Culverwell, 1894). Nel 1877 Boltzmann aveva mostrato in modo combinatorio che la distribuzione di equilibrio è la più probabile, quindi il teorema-*H* esprime semplicemente ciò che *molto probabilmente* avverrà in natura. Tuttavia, notò Culverwell, assumiamo che esista una sequenza di collisioni che trasforma uno stato arbitrario in uno stato di equilibrio. Quella medesima sequenza può essere invertita conducendo quindi il sistema dallo stato di equilibrio, di nuovo allo stato arbitrario. In altri termini, dato un qualunque processo meccanico che termina nello stato di equilibrio, ne esiste un altro, ossia il suo inverso, che ha l'equilibrio come stato di partenza. Di conseguenza, se ci sono tanti processi che conducono all'equilibrio quanti sono quelli che lo distruggono, in che senso si può dire che l'equilibrio è lo stato più probabile? Culverwell concludeva con una domanda provocatoria: "C'è qualcuno in grado di dire esattamente che cosa è dimostrato dal teorema-*H*?"

²⁷ Per dare solo un esempio, i fondatori della chimica fisica che nella seconda metà degli anni Ottanta attinsero a piene mani alla termodinamica e alla teoria cinetica, rimasero sempre scettici rispetto al concetto di entropia proprio a causa della sua stretta relazione con la probabilità.

Sorprendentemente, gli esperti si scoprirono in imbarazzante disaccordo sul modo di rispondere alla sfida di Culverwell. Le risposte che vennero avanzate possono essere divise in quattro categorie. Un primo tentativo fu quello di sostenere che l'inversione su cui si basa l'argomento di Curverwell²⁸ non può essere ammessa poiché viola la SZA, la quale è un ingrediente essenziale del teorema-*H*. In altri termini, nel momento in cui si opera l'inversione il teorema cessa di essere valido (Burbury, 1894; Bryan, 1894c). Questa risposta tuttavia era insoddisfacente sotto vari aspetti.²⁹ In primo luogo essa riduceva il teorema ad una proposizione matematica e non dava alcuna risposta al vero quesito posto da Culverwell. Il problema non stava nel congegnare un salvataggio formale, ma nel comprendere come conciliare due fatti di natura apparentemente in contraddizione, ossia da una parte il fatto che l'equilibrio è raggiunto con un processo monotono come espresso dal teorema-*H* e dall'altra il fatto che i processi inversi sono comunque processi meccanici. In ultima analisi questo argomento semplicemente spostava il problema dal significato fisico del teorema-*H* a quello della SZA.

C'è poi una terza difficoltà che, seppur sottile, risulterà decisiva per la scelta di Boltzmann di non adottare questa risposta. Lo stato di equilibrio è il più probabile perché è il più "disordinato" e ci sono molti più modi di essere uno stato disordinato che di essere uno stato ordinato. Una conseguenza dell'inversione sarebbe dunque che essa trasforma uno stato disordinato in uno ordinato e per questa ragione deve essere scartata. Ma il punto dell'obiezione di Curverwell è proprio che sembrano esserci tanti stati ordinati quanti disordinati, ragion per cui la scelta fra i due (imposta dalla SZA) sembra totalmente arbitraria. Per quale ragione, in altre parole, dobbiamo privilegiare lo stato in cui vale la SZA rispetto a quello in cui essa non vale? Far ciò equivale ad introdurre in via preliminare quella asimmetria temporale che si vorrebbe dimostrare.

Un'altra risposta a Culverwell si basava sull'instabilità meccanica del sistema gas. Le collisioni molecolari sono talmente frequenti e numerose che una loro precisa inversione è in pratica impossibile. Sarebbe come guidare una bicicletta all'indietro, la più piccola variazione comporterebbe la distruzione immediata dell'equilibrio (Bryan, 1894d,b, 1895; Burbury, 1894). Anche questo argomento, che Boltzmann utilizzerà occasionalmen-

²⁸ Tale inversione consiste nel cambiare di segno le velocità e le delle varie molecole, ossia è identica al processo già adottato da Loschmidt.

²⁹ Per i dettagli tecnici di questo argomento si veda (Dias, 1994).

te, presentava degli svantaggi. In primo luogo il problema di Culverwell si basa su un esperimento mentale, ossia sulla pura possibilità logica dell'inversione, quindi rispondere che esso è impossibile in pratica sembra mancare totalmente il punto. In secondo luogo, il concetto di instabilità meccanica non è semplice da definire. Ad un orecchio moderno questo discorso sembra un'anticipazione della teoria del caos, ma alla fine dell'Ottocento aveva più le sembianze di un vago appello all'intuizione e alla forza di suggestione di un'ingegnosa metafora.

Un terzo argomento, sviluppato da Boltzmann, poggia anch'esso su una metafora, ma può essere formalizzato in modo rigoroso. Per comprendere il comportamento della funzione H , dice Boltzmann, dobbiamo pensare ad un albero che parte da un tronco e poi si divide in molteplici rami. Culverwell sostiene che per ogni percorso che parte dal tronco e arriva fino alla punta di un ramo, esiste il percorso inverso che ritorna al tronco. Ciò è perfettamente vero ma, ribatte Boltzmann, siccome i rami aumentano ad ogni passo, se si ci trova ad un certo livello, ci sono più modi di salire che di scendere. Ci sono, in altre parole, più percorsi che da un certo stato portano verso lo stato di equilibrio che percorsi che conducono nuovamente allo stato iniziale, seppur resti vero che ognuno di questi percorsi può essere invertito (Boltzmann, 1895d,c,a). Culverwell fu totalmente convinto da questo argomento (Culverwell, 1895c) che successivamente Boltzmann formulò in termini matematici rigorosi introducendo il celebre concetto di curva- H (Boltzmann, 1898a, 1909, III, 629-637).

Questa breve discussione dovrebbe mostrare quanto fosse complesso anche solo esprimere con le giuste metafore e il giusto linguaggio l'intricata combinazione di meccanica e probabilità. Questa difficoltà emerge con ancor maggiore evidenza nella quarta soluzione, il concetto di *caos molecolare*. Mi soffermerò più a lungo su questa nozione non soltanto perché sviluppata principalmente nelle *Lezioni*, ma anche perché, un po' come il principio di complementarità di Bohr, a dispetto del suo scarso impatto in termini di fisica praticata, ebbe poderose conseguenze concettuali, soprattutto sullo sviluppo che condusse Max Planck alla teoria dei quanti.³⁰ E, in effetti, la prima comparsa del concetto di caos molecolare si ebbe proprio in una polemica con Planck (Boltzmann, 1895b), ma è nella prima parte delle *Lezioni* che si trovano le pagine più influenti su questo tema.

³⁰ Sulle relazioni fra Planck e Boltzmann si vedano soprattutto (Badino, 2009, 2010).

Nel paragrafo 5 della prima parte (in questa traduzione paragrafo 1.3), Boltzmann discute il fondamento della SZA. Questa assunzione, che rende possibile derivare l'equazione di Boltzmann, presuppone che il numero di molecole con una certa velocità contenute in un certo sottovolume dello spazio disponibile dipende solo dall'ampiezza del sottovolume e dal numero totale di molecole con quella velocità. Tradotto in parole povere, la SZA suppone che le molecole siano distribuite in ogni sottovolume esattamente come lo sono nel volume totale. Per questa essenziale supposizione, Boltzmann conia un nuovo termine: *caos molare*. Il gas è dunque molarmente disordinato quando non possiamo mai selezionare un sottovolume (finito) nel quale i valori medi, ad esempio, delle velocità differiscono dagli stessi valori medi calcolati sull'intero volume.

Tuttavia, anche se il gas è molarmente disordinato, esso può ancora presentare un ordine di un certo tipo. Il caos molare ci dice qualcosa riguardo alla posizione delle varie molecole rispetto ai loro valori di velocità, ma non ci dice nulla riguardo alla posizione di ogni singola molecola rispetto alle altre. Le molecole potrebbero infatti essere disposte in modo che solo certe collisioni siano possibili. Ad esempio, scrive Boltzmann, si potrebbero disporre le molecole in modo che quelle che hanno una certa velocità collidano solo con molecole dieci volte più lente. Ognuna delle possibili disposizioni microscopiche ordinate è perfettamente compatibile con un disordine dei valori medi. Si ha *caos molecolare*, quando non esiste nessuna disposizione di questo tipo.³¹

Si noti per inciso un punto pedagogico importante. Nei moderni manuali di meccanica statistica è abbastanza usuale identificare l'assunzione del caos molecolare con la SZA. Si trova scritto, ad esempio, che il caos molecolare consiste nell'assumere che il numero di collisioni di un certo tipo dipende solo dal numero di molecole coinvolte.³² Tuttavia Boltzmann distingue chiaramente fra la SZA come ipotesi concreta su una grandezza fisica, il numero di collisioni di un certo tipo, e l'assunzione sugli arrangiamenti molecolari microscopici che ne è il fondamento. La differenza è pressappoco la stessa che passa fra affermare che la probabilità di otte-

³¹ Thomas Kuhn ha sostenuto che la distinzione fra "molare" e "molecolare" fu introdotta da Boltzmann per colmare la lacuna fra ambito microscopico e macroscopico (Kuhn, 1978, 54-57). In realtà Boltzmann non fa altro che adottare una terminologia allora abbastanza comune nella fisica inglese. Si veda ad esempio (Thomson, 1885, 1887).

³² Si veda ad esempio (Reif, 1965, 523). Una mirabile eccezione è il libro di Dirk ter Haar che individua nel contributo degli Ehrenfest (Ehrenfest e Afanasyeva-Ehrenfest, 1911), l'origine di questa impropria identificazione (ter Haar, 1954, 353-354).

nere un certo risultato lanciando un dado è $1/6$ e assumere che il dado sia lanciato in un certo modo (deve essere agitato a lungo e fatto rimbalzare più volte, se viene “lanciato” facendolo scivolare su una faccia la probabilità dei risultati cambia sensibilmente). Nel primo caso abbiamo una formula concreta che possiamo usare, trasformare, manipolare per ottenere altri risultati, nel secondo abbiamo solo una vaga (e per lo più tacita) stipulazione. Ma Boltzmann sapeva che è proprio quella stipulazione vaga e sfuggente che dobbiamo chiarire per comprendere la natura della meccanica statistica. È proprio in essa che si nasconde l’eresia fondamentale.

In generale, le molecole collidono in modo che abbia luogo un mescolamento progressivo, ragion per cui le leggi della probabilità sono l’unico strumento con cui possiamo calcolare il comportamento del gas. Ma, nota Boltzmann, potremmo sempre disporre le molecole in modo da violare *intenzionalmente* queste leggi. Ossia, potremmo sistamarle in modo da predeterminare lo stato finale. Questo stato non sarebbe quindi ottenuto da considerazioni probabilistiche, bensì da una “cospirazione” attuata sulla disposizione iniziale, più o meno come far scivolare il dado anziché farlo rimbalzare induce una selezione determinante sullo stato finale. Il punto essenziale è allora che la distinzione fra ordine e caos non è inerente allo stato (cosa che renderebbe tale distinzione arbitraria, come abbiamo visto) bensì alla natura “cospiratoria” della dinamica nel primo caso.³³ Questo è il succo della risposta di Boltzmann all’obiezione di Culverwell (che è poi una versione semplificata ed essenziale di quella di Loschmidt) sviluppata nel paragrafo 1.4 della prima parte e ripresa nei paragrafi 7.14 e seguenti della seconda parte. L’inversione delle velocità è un’operazione che induce una cospirazione nella dinamica poiché conduce le molecole a collidere *esattamente* con quelle con cui hanno colliso in precedenza e pertanto porta ad uno stato determinato in anticipo. L’inversione seleziona, con una mossa dinamica, una sola fra tutte le eventualità possibili e dunque viola *intenzionalmente* le leggi della probabilità.

Si noti un punto concettualmente molto importante. Uno stato di non-equilibrio e quindi “ordinato” in un certo senso (ad esempio, tutta la velocità posseduta da una sola molecola) può comparire per effetto di una dinamica non cospiratoria e anzi di fatto comparirà se si attende abbastan-

³³ Un’influente interpretazione della posizione di Boltzmann ha recentemente posto al centro proprio questo aspetto cospiratorio di una dinamica volta a violare intenzionalmente le leggi della probabilità. Per una sintesi di questa posizione si veda (Zanghì, 2005).

za a lungo (si veda il paragrafo 7.15 della seconda parte). Esattamente come una sequenza di cento “1” può comparire anche se si lancia il dado nel modo corretto, uno stato di non-equilibrio può emergere dall’equilibrio per effetto della probabilità. Di conseguenza il concetto boltzmanniano di caos molecolare non cancella gli stati “ordinati” (Badino, 2013). L’essenziale è che essi non siano preparati in anticipo da una accurata scelta delle disposizioni molecolari. Assumiamo che il sistema dal tempo t_1 al tempo t_2 sia passato dallo stato S_1 allo stato S_2 e che S_2 sia più “disordinato” (ossia mischiato, sparpagliato) di S_1 . Compiendo l’inversione delle velocità su S_2 indurremo una dinamica cospiratoria che riporterà il sistema a S_1 in un modo che è determinato in anticipo. Ma, una volta ad S_1 , il sistema evolverà nuovamente secondo la probabilità e muoverà verosimilmente verso uno stato più probabile, ossia più disordinato. Ne segue che *il caos molecolare non elimina gli stati ordinati, semplicemente rifiuta l’inversione in virtù del carattere cospiratorio della dinamica che essa comporta.*

È questo il più profondo, articolato e complesso tentativo fatto da Boltzmann per afferrare il senso dell’interazione fra meccanica e probabilità. Il concetto di caos molecolare sembra anticipare idee che troveranno cittadinanza in meccanica statistica solo dopo lo sviluppo della teoria ergodica e l’entrata in scena di nuovi strumenti matematici provenienti soprattutto dalla topologia e dalla teoria della misura. Come detto, esso ebbe sulla ricerca un impatto molto limitato. Planck lo usò per costruire la sua nozione di “radiazione naturale”, ma ne cambiò in modo essenziale il significato (Badino, 2009, 2013). Benché visse ancora dieci anni, Boltzmann non tornò più sulla concetto di caos molecolare adottato nelle *Lezioni* e non cercò di dargli un più chiaro significato operativo. Quella restò la sua ultima, incompiuta parola sul problema del disordine.

L’ipotesi ergodica

Quando si parla di disordine in meccanica statistica più che al caos molecolare il nome di Boltzmann è frequentemente associato all’ipotesi ergodica. Abbiamo accennato brevemente a questa assunzione in precedenza, ma è ora giunto il momento di discuterla più in profondità. Essa compare per la prima volta nella parte conclusiva dell’articolo del 1868 (Boltzmann, 1868, 1909, I, 49-96) che costituisce, nel titolo come nello spirito, il precursore diretto del grande lavoro del 1872. Boltzmann ha già ottenuto la distri-

buzione di Maxwell con il metodo delle collisioni molecolari e con il calcolo combinatorio. Ma quest'ultimo è una procedura ancora molto astratta ed egli è pertanto alla ricerca di un fondamento dinamico. Gli ingredienti del suo argomento sono tre (Badino, 2009):

1. *La definizione di probabilità come tempo di soggiorno*: la probabilità che il sistema si trovi in un certo stato è proporzionale alla frazione di tempo totale che il sistema trascorre in quello stato (assumendo un tempo totale molto lungo).
2. *Il teorema di Liouville*: un ben noto teorema che afferma che se un sistema è hamiltoniano e conservativo (ossia evolve secondo le equazioni meccaniche e conserva l'energia totale), il volume di spazio delle fasi è una costante di moto, vale a dire esso occupa nel tempo regioni di uguale volume di fase.
3. *L'ipotesi ergodica*: se si aspetta abbastanza a lungo, il sistema visiterà tutti gli stati del suo spazio delle fasi.

Boltzmann considera quindi la sequenza di stati occupati dal sistema in una successione di intervalli temporali di dimensione Δt . È importante notare che questi intervalli sono tutti uguali e finiti, non si tratta di intervalli infinitesimi. Il sistema attraverserà quindi gli stati $S_t, S_{t+\Delta t}, S_{t+2\Delta t}, \dots, S_{t+n\Delta t} \dots$ e così via. Ora, poiché gli intervalli temporali sono tutti uguali, il sistema trascorre in ognuno di detti stati lo stesso tempo, Δt appunto, quindi sono tutti questi stati sono equiprobabili per (1). Ma siccome il sistema è conservativo, per il teorema di Liouville (2), i volumi di fase sono anche uguali, quindi la probabilità che il sistema si trovi in uno stato è proporzionale al suo volume di fase. Infine, se vale l'ipotesi ergodica (3), il sistema visiterà l'intero spazio delle fasi, quindi l'analisi dinamica del sistema può essere rimpiazzata da una partizione dello spazio delle fasi in "celle" di uguale volume e da un calcolo delle probabilità che il sistema si trovi in un certo stato macroscopico. Questo è precisamente ciò che l'argomento combinatorio ottiene. Di conseguenza, l'ipotesi ergodica fornisce una giustificazione dinamica diretta di quella procedura. In più, dall'ipotesi ergodica si può dedurre una condizione generale della distribuzione di equilibrio, vale a dire che essa sia funzione solamente dell'energia totale. La forma concreta di questa funzione, vale a dire la maxwelliana, dipende dalle condizioni sulla dinamica molecolare che possono essere specificate o meccanicamente (meccanismo delle collisioni) oppure probabilisticamente.

Insomma, da un punto di vista formale l'ipotesi ergodica svolgeva un bel po' di lavoro nella teoria di Boltzmann: essa stabiliva il fondamento dinamico della procedura combinatoria, determinava la forma generale della funzione stazionaria e, in ultima analisi, consentiva anche di dimostrarne l'unicità (in quanto vi è ovviamente una sola traiettoria ergodica). Nuovamente, però, era il problema dell'interpretazione fisica a preoccupare Boltzmann. Nell'ultima pagina dell'articolo del 1868 egli suggerì che il comportamento ergodico poteva essere determinato dalle condizioni al contorno sul sistema (ad esempio l'esistenza di un contenitore con pareti rigide). Tuttavia, a margine della sua copia personale dell'articolo, Boltzmann scrisse un appunto in cui giudicava dubbio questo argomento. Nei primi anni Settanta egli tornerà ancora sulla nozione di moto ergodico. Un modello che Boltzmann utilizzò per chiarire questa nozione è quello delle figure di Lissajous. Una figura di Lissajous è una curva su una superficie bidimensionale ottenuta dalla sovrapposizione di due oscillazioni lineari. Se il rapporto fra le frequenze di queste oscillazioni è un numero razionale, la curva, seppur molto complessa, risulta periodica. Se invece il rapporto è irrazionale, la curva tende a ricoprire l'intera superficie. Boltzmann ideò semplici modelli meccanici ispirati alle figure di Lissajous per rappresentare forme ergodiche di moto (Boltzmann, 1871b, 1909, I, 259-287). In questi articoli, in generale, egli vide la causa fisica del moto ergodico nella complicazione delle collisioni molecolari (Boltzmann, 1909, I, 284):

La grande irregolarità del moto termico e la moltitudine di forze che agiscono sul corpo dall'esterno rendono probabile che i suoi atomi passino attraverso tutte le possibili posizioni e velocità compatibili con l'equazione dell'energia.

Nel 1879 Maxwell renderà popolare l'ipotesi ergodica in Gran Bretagna, presentandola con mirabile chiarezza come il fondamento del risultato di Boltzmann sulla forma generale della distribuzione di equilibrio (Maxwell, 1879). Maxwell introdusse anche un nuovo concetto che Boltzmann adotterà subito dopo e che verrà particolarmente sviluppato da Gibbs: il concetto di insieme statistico. Quando Boltzmann, negli anni Sessanta e Settanta, parlava di probabilità relativamente ad una traiettoria meccanica intendeva invariabilmente una nozione frequentista: la probabilità di uno stato è la frequenza relativa del tempo trascorso dalla traiettoria in quello stato. Di conseguenza, l'ipotesi ergodica, nella sua versione originale, riguardava l'evoluzione di una traiettoria meccanica: è una traiettoria individuale che di fatto attraversa ogni singolo stato spendendo tempi uguali in stati (microscopici) dello stesso volume. Posta in que-

sti termini, l'ipotesi è molto problematica in quanto mai nella storia della meccanica si era studiata la possibilità di una simile traiettoria.

Maxwell pensò di cambiare il punto di vista. Invece di concentrarsi su un gas come un insieme di particelle che, combinate, forniscono la traiettoria di fase, considerò il gas come un tutto e considerò una collezione di copie dello stesso gas, identiche quanto a condizioni fisiche generali, ma preparate in stati iniziali diversi. Queste copie costituiscono un insieme statistico. L'ipotesi ergodica, quindi, poteva essere tradotta nel comportamento di questa nuova struttura concettuale e definita come una sua particolare proprietà, in particolare una sua possibile distribuzione iniziale delle copie rispetto agli stati possibili. Lo spostamento dell'intera analisi su un piano più astratto consentì una maggiore precisione formale e, per così dire, alleviò la coscienza dei fisici.

Boltzmann utilizzò questo concetto maxwelliano alla metà degli anni Ottanta per la sua teoria dei monocicli che ritroviamo quasi letteralmente riportata nelle *Lezioni*. Nel 1884 Hermann von Helmholtz introdusse un ingegnoso argomento per ricondurre i fenomeni termici a quelli meccanici. Egli si rese conto che i processi per cui vale la seconda legge della termodinamica sono equiparabili a monocicli, vale a dire processi meccanici in cui le posizioni sono coordinate cosiddette "ignorabili" (ossia compaiono nella Lagrangiana, ma non nella sua derivata temporale) (Helmholtz, 1884a,b).³⁴ Immediatamente Boltzmann rispose a questo tentativo di Helmholtz di fare a meno del punto di vista cinetico, mostrando che gli stessi risultati potevano essere ottenuti, con ancor maggiore generalità, dalla sua meccanica statistica (Boltzmann, 1884c, 1909, III, 122-152).³⁵ In particolare, Boltzmann introdusse un tipo speciale di insieme statistico che chiamò "Ergode" in chiara connessione con la sua precedente ipotesi. L'Ergode è sostanzialmente quello che nel lavoro di Gibbs diverrà l'insieme microcanonico, vale a dire un insieme statistico i cui membri (che sono, lo ricordiamo, copie perfette del gas sotto esame) si trovano uniformemente distribuiti in tutte le possibili condizioni compatibili con un valore esatto dell'energia totale.

³⁴ Queste ricerche di Helmholtz si riallacciavano indirettamente ad altri tentativi, portati avanti da Boltzmann e da Clausius, di collegare la seconda legge della termodinamica al principio di minima azione (Boltzmann, 1866; Clausius, 1871; Szily, 1872); si veda anche (Bierhalter, 1981a,b, 1983, 1987, 1992).

³⁵ Per una analisi storica di questo lavoro di Boltzmann e un suo collegamento con le ricerche moderne sull'ergodicità si veda (Gallavotti, 1994).

Come detto ritroviamo un argomento del tutto analogo nelle *Lezioni*. Il capitolo III della seconda parte è significativamente intitolato “Principi di meccanica generale necessari per la teoria dei gas” e raccoglie alcuni importanti risultati quali il teorema di Liouville, il principio di Jacobi dell’ultimo moltiplicatore, e, appunto, la teoria dell’insieme ergodico. In questo capitolo Boltzmann sistematizza dunque concetti e tecniche precedentemente sparpagliate nei suoi lavori e li struttura nella sua personale concezione di spazio delle fasi.³⁶ Usando l’Ergode Boltzmann giunge a formulare una versione generale (e formalmente più corretta) del teorema di equipartizione: l’energia cinetica si divide in modo uguale fra tutti i “momentoidi”. Il concetto di momentoide, introdotto anch’esso negli anni Ottanta, generalizza quello di grado di libertà: esso rappresenta un termine quadratico nei momenti dell’energia cinetica.

Immediatamente dopo l’introduzione del momentoide e dell’Ergode, Boltzmann dedica il paragrafo 3.10 ad un complesso calcolo dell’energia cinetica media che usa tecniche analitiche adottate per la prima volta nell’argomento combinatorio del 1868. Questa dimostrazione del teorema di equipartizione è quindi la manifestazione estrema del virtuosismo matematico di Boltzmann. Ma, alla fine, il risultato ottenuto è sorprendentemente modesto. Perché questo complesso argomento dimostra il teorema solamente per il gas e solamente in un caso specifico. Nel chiudere il paragrafo 3.10 Boltzmann sottolinea che la dimostrazione vale soltanto sotto l’assunzione di una distribuzione ergodica la quale è “certamente stazionaria”. Ciò non esclude, tuttavia, “che possano esistere altre distribuzioni stazionarie per le quali questo teorema non vale”. La conclusione è sorprendente per chi conosce l’inezienza del lavoro di Boltzmann. Come abbiamo visto, egli aveva una dimostrazione dell’unicità della distribuzione di equilibrio fin dal 1868 e ora, nell’opera principe della sua carriera, si limita ad un’affermazione vaga sull’esistenza possibile di altre distribuzioni. Il punto è che l’argomento presentato nelle *Lezioni* è molto indebolito rispetto a quelli usati da Boltzmann negli anni Sessanta e Settanta. Qui Boltzmann non adopera l’ipotesi ergodica, ossia un’assunzione sulle proprietà dell’unica traiettoria meccanica del sistema, ma una più generica “distribuzione ergodica” introdotta in via ipotetica.

Che gli argomenti in questa parte delle *Lezioni* procedano, per così dire, con il freno a mano tirato lo si comprende anche dal tentativo di ge-

³⁶ Per un’utile ricapitolazione della nozione boltzmanniana di fase e, in generale dello spazio delle fasi si veda (Nolte, 2010).

neralizzare il teorema di equipartizione nel paragrafo 3.15 e a partire dal paragrafo 4.6. Qui il discorso di Boltzmann si fa molto meno rigoroso e si appoggia quasi regolarmente ad esperimenti mentali termodinamici e ad analogie. Questa caduta nel rigore argomentativo, questa ritirata strategica dal terreno della tecnica matematica non poteva essere apprezzata dai contemporanei. Le ragioni di questa affermazione richiedono una discussione più approfondita.

Verso la fine dell'Ottocento, sotto gli stimoli della chimica fisica e dell'industria, la termodinamica si stava muovendo rapidamente. Gli angusti limiti del gas perfetto dovevano essere superati per includere i liquidi e i solidi. La teoria cinetica, tuttavia, faticava a tenere il passo di questi sviluppi. Fin dalla seconda metà degli anni Ottanta, Boltzmann aveva sistematicamente ritradotto in termini cinetici le varie innovazioni termodinamiche e chimiche, come la teoria di van der Waals del gas reale, quella di van't Hoof delle soluzioni diluite o la tecnica dei monocicli di Helmholtz. Modelli cinetici soddisfacenti per i liquidi e i solidi, tuttavia, rimanevano ancora molto lontani. In questi stati della materia le molecole non sono più libere di muoversi, ma interagiscono strettamente attraverso forze di legame. Di conseguenza, si deve abbandonare il comodo concetto di interazione binaria e introdurre interazioni molto più complesse che coinvolgono molte molecole nello stesso tempo. Inoltre, la teoria cinetica non aveva ancora chiarito neppure il comportamento dei calori specifici nel gas ideale, ragion per cui la descrizione, termodinamicamente molto più complessa, di solidi e liquidi sembrava decisamente fuori portata.³⁷

Inoltre, al volgere del secolo la termodinamica aveva anche l'ambizione di intervenire in ambiti in cui i modelli cinetici classici non potevano essere letteralmente applicati. Un esempio evidente è la termodinamica della radiazione. La tradizione che culminerà negli studi di Planck e nella teoria dei quanti si occupava delle proprietà termiche della radiazione elettromagnetica e dell'etere, un problema che richiede una meccanica del continuo. Ma se l'etere è un mezzo continuo, ossia con infiniti gradi di libertà, come è possibile applicare ad esso tecniche pensate per collisioni molecolari discrete? Un altro esempio riguarda i problemi relativi al comportamento degli elettroni nei metalli che apriranno la strada allo studio

³⁷ E retrospettivamente lo era: sarà necessaria la teoria quantistica per interpretare i calori specifici nei solidi (1907) e saranno necessarie tecniche matematiche più avanzate (forme biquadratiche, armoniche sferiche) per costruire i corrispondenti modelli cinetici (1912).

delle intersezioni fra fenomeni elettrici, magnetici e termici. Per tali problemi gli usuali modelli cinetici risultavano insufficienti. Per le esigenze di tutti questi campi si sentiva la necessità di una coraggiosa generalizzazione dell'approccio cinetico.

Boltzmann, al contrario, assume una posizione prudente. Si mantiene nel ben noto ambito del gas ideale, perfeziona e ripulisce i suoi antichi argomenti, definisce un terreno sicuro d'appoggio. Non è facile interpretare le limitazioni che Boltzmann impone alla sua trattazione del teorema di equipartizione nelle *Lezioni*. Jürgen Renn ha sostenuto che fu proprio questa limitazione a spingere il giovane Einstein a sviluppare una versione più generale della meccanica statistica che poi si rivelò essere equivalente a quella di Gibbs (Renn, 1997). Nella comparazione fra la meccanica statistica di Einstein (Einstein, 1902, 1903, 1904) e quella di Boltzmann possiamo apprezzare completamente la differenza fra un approccio audace e al passo con le esigenze del tempo e uno guardingo, sospettoso, prudente. Ma ridurre il confronto fra il giovane genio emergente e il vecchio maestro ad un *generational divide* fra coraggio del nuovo e posizioni di retroguardia ci porterebbe a mancare un ben più importante punto storico. Il confronto è piuttosto fra due posizioni epistemologiche, fra due stili di fisica e, in ultima analisi, fra due agende di lavoro.

Einstein usa la teoria cinetica e gli argomenti statistici come un set di strumenti e il suo obiettivo principale è porre questi strumenti al lavoro nei problemi più urgenti e spinosi. Quando si ha un martello nuovo, non sorprende che si vada in giro alla ricerca di chiodi. E sono i nuovi chiodi che Einstein cerca, i nuovi contesti e i nuovi enigmi che ancora nessuno ha pensato, voluto o potuto risolvere. Einstein non ha contribuito a creare questo set di strumenti, ma sente di essere in grado di scoprirne nuove potenzialità, di spingerli verso nuovi e più ambiziosi obiettivi. Boltzmann, invece, ha altre priorità. Per lui il fondamento della meccanica statistica non è ancora saldo abbastanza. Le *Lezioni* seguono quasi immediatamente il dibattito su *Nature* con i fisici britannici di cui ho parlato sopra e sono imbevute di quello spirito di analisi dei fondamenti che ispira lo sguardo retrospettivo di Boltzmann sulla sua stessa opera. Nella prefazione al secondo volume (1898), egli scriverà di essere “consapevole di essere solo un individuo che lotta debolmente contro la corrente del tempo”. Queste parole amare seguono un'altrettanto amara e famosa constatazione. In risposta a Ernst Zermelo, il quale aveva obiettato al teorema-*H* sulla base di un macroscopico fraintendimento, Boltzmann commentò che “sebbene l'articolo di Herr Zermelo mostri che i miei lavori non sono stati affatto

compresi, me ne devo comunque rallegrare poiché è la prima prova che, in Germania, essi siano stati per lo meno oggetto di una qualche attenzione” (Zermelo, 1896; Boltzmann, 1896a, 1909, III, 567-578). Questi non sono solo gli sfoghi di un maestro della fisica classica che si sente più venerato che capito. Sono anche gli stimoli per chiarire i lati ancora oscuri della meccanica statistica, per raggiungere una forma accettabile di convivenza con l’eresia.

È in questa chiave di analisi dei fondamenti che le *Lezioni* devono essere storicamente contestualizzate. La prudenza di Boltzmann verso una generalizzazione troppo azzardata del teorema di equipartizione è soprattutto diffidenza verso la sua vecchia ipotesi ergodica (che sarebbe condizione necessaria e sufficiente per dimostrare l’unicità della distribuzione stazionaria). In troppi, dalla fine degli anni Settanta dell’Ottocento, cominciarono a dare questa ipotesi per scontata, ad accettarne l’idea intuitiva (tutto ciò che è a priori possibile, si darà prima o poi) senza investigarne portata e sostegni. Boltzmann sarà buon profeta. Gli Ehrenfest, educati al suo stesso spirito critico, solleveranno obiezioni contro questa assunzione nel 1911 e due anni più tardi Michel Plancherel e Arthur Rosenthal dimostreranno, in modo indipendente, che nessuna traiettoria meccanica può essere ergodica nel senso originale del termine (Plancherel, 1913; Rosenthal, 1913). L’idea dell’ergodicità, tuttavia, non morirà e troverà nuova vita negli anni Trenta, quando George Birkhoff congegnerà nuove strutture matematiche in cui esprimerla. Ma il problema di cosa l’ergodicità sia e di come essa si rapporti con la meccanica statistica non è chiarito neppure oggi.³⁸ L’eresia non è ancora stata domata.

Invito alla lettura

Le *Lezioni* contengono molta più fisica di quella che si è potuto esplorare in queste poche pagine introduttive. Quel che più colpisce è che molte delle idee di Boltzmann continuarono ad ispirare i fisici anche dopo la rivoluzione quantistica. Per una beffarda ironia del destino, il suo contributo più noto è un’equazione che egli non ha mai scritto. Il cosiddetto “principio di Boltzmann”, quel $S = k \log W$ che così succintamente sancisce la

³⁸ Per una discussione sul ruolo della teoria ergodica si veda (Sklar, 1993; Earman e Rédei, 1996; Badino, 2006).

proporzionalità, a meno di una costante universale k detta, di nuovo ironicamente, “costante di Boltzmann”, fra l’entropia S e la probabilità di stato W e scolpito persino sulla sua lapide al Zentralfriedhof di Vienna, fu notoriamente introdotto da Planck. Ma esso svolse nondimeno un ruolo essenziale nella prima fase della teoria dei quanti, un ruolo comparabile solo al principio di corrispondenza di Bohr. Ma altri esempi potrebbero essere fatti. Le analisi della relazione fra secondo principio e minima azione, che Boltzmann sviluppò nel 1866, furono la base del principio di Ehrenfest degli invarianti adiabatici (Ehrenfest, 1913): una formula della fisica classica valida anche in ambito quantistico. Il modello boltzmanniano di molecola biatomica (il celebre modello a manubrio che Maxwell denunciò come inconsistente) fu il modello standard in teoria atomica per tutti gli anni Dieci e buona parte degli anni Venti. La teoria combinatoria della dissociazione che Boltzmann aveva introdotto nel 1884 (Boltzmann, 1884b) e sistemato nel paragrafo 6.10 delle *Lezioni* porterà quasi direttamente al visionario articolo di Ehrenfest e Trkal in cui si affronta la questione dell’indistinguibilità nella statistica quantistica (Ehrenfest e Trkal, 1921).

Insomma, un libro vivo e pulsante di idee, come si diceva all’inizio. Un libro in cui l’eterna, cristallina purezza delle formule matematiche si mescola con la contingenza storica, con l’eredità di una stagione cruciale della fisica moderna, con le aspirazioni e i dubbi di un maestro della scienza occidentale. Un libro che merita la qualifica, a volte troppo frettolosamente distribuita, di classico.

Riferimenti bibliografici

- Bach A. (1990). Boltzmann's Probability Distribution of 1877. *Archive for History of Exact Sciences*, **41**, 1–40.
- Badino M., (A cura di) (2005a). *Fisica e probabilità*. Edizioni Melquiades, Milano.
- Badino M. (2005b). Ludwig Boltzmann e l'alba della probabilità in fisica In *Fisica e probabilità*. A cura di Badino M., pp. 11–85. Edizioni Melquiades, Milano.
- Badino M. (2006). The Foundational Role of Ergodic Theory. *Foundations of Science*, **11**, 323–347.
- Badino M. (2009). The Odd Couple: Boltzmann, Planck and the Application of Statistics to Physics (1900-1913). *Annalen der Physik*, **18**(2-3), 81–101.
- Badino M. (2010). *Il professore e il suo demone*. Edizioni Melquiades, Milano.
- Badino M. (2011). Mechanistic Slumber vs. Statistical Insomnia: The Early Phase of Boltzmann's H-theorem (1868-1877). *European Physical Journal H*, **36**, 353–378.
- Badino M. (2013). How Theories Begin: A Historical-Epistemological Study of Planck's Black-Body Radiation Theory. Prossima pubblicazione su *Studies in History and Philosophy of Science*.
- Barrow-Green J. (1997). *Poincaré and the Three Body Problem*. American Mathematical Society, Providence.
- Bierhalter G. (1981a). Boltzmanns mechanische Grundlegung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre aus dem Jahre 1866. *Archive for History of Exact Sciences*, **24**, 195–205.
- Bierhalter G. (1981b). Clausius' mechanische Grundlegung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre aus dem Jahre 1871. *Archive for History of Exact Sciences*, **24**, 207–220.
- Bierhalter G. (1983). Zu Szily's Versuch einer mechanischen Grundlegung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. *Archive for History of Exact Sciences*, **28**, 25–35.
- Bierhalter G. (1987). Wie erfolgreich waren die im 19. Jahrhundert betriebenen Versuche einer mechanischen Grundlegung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik? *Archive for History of Exact Sciences*, **37**, 77–99.

- Bierhalter G. (1992). Von L. Boltzmann bis J. J. Thomson: die Versuche einer mechanischen Grundlegung der Thermodynamik (1866-1890). *Archive for History of Exact Sciences*, **44**, 25–75.
- Boldmore J. (1995). *Boltzmann, His Later Life and Philosophy, 1900-1906*. Kluwer, Dordrecht.
- Boltzmann L. (1866). Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **53**, 195–220.
- Boltzmann L. (1868). Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **58**, 517–560.
- Boltzmann L. (1870). Theorie der Wärme. *Die Fortschritte der Physik*, **26**, 441–504.
- Boltzmann L. (1871a). Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **63**, 712–732.
- Boltzmann L. (1871b). Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **63**, 679–711.
- Boltzmann L. (1871c). Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **63**, 397–418.
- Boltzmann L. (1872). Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **66**, 275–370.
- Boltzmann L. (1877). Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respective den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **76**, 373–435.
- Boltzmann L. (1884a). Ableitung des Stefan'schen Gesetzes betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der elektromagnetischen Lichttheorie. *Annalen der Physik*, **22**, 291–294.
- Boltzmann L. (1884b). Über das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann. *Annalen der Physik*, **22**, 39–72.
- Boltzmann L. (1884c). Über die Eigenschaften monozyklischer und anderer damit verwandter Systeme. *Crelles Journal für die reine und angewandte Mathematik*, **98**, 68–94.
- Boltzmann L. (1886). Neuer Beweis eines von Helmholtz aufgestellten Theorems betreffend die Eigenschaften monozyklischer Systeme. *Göttinger Nachrichten*, pp. 209–213.
- Boltzmann L. (1893). *Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes*. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1894). Über den Beweis des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter Gasmolekülen. *Annalen der Physik*, **53**, 955–958.
- Boltzmann L. (1895a). Erwiderung an Culverwell. *Nature*, **51**, 581.
- Boltzmann L. (1895b). Nochmals das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten. *Annalen der Physik*, **55**, 223–224.
- Boltzmann L. (1895c). On Certain Questions of the Theory of Gases. *Nature*, **51**, 413–415.

- Boltzmann L. (1895d). On the Minimum Theorem in the Theory of Gases. *Nature*, **52**, 211.
- Boltzmann L. (1896a). Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo. *Annalen der Physik*, **57**, 773–784.
- Boltzmann L. (1896b). *Vorlesungen über Gastheorie*, volume I. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1897a). Über irreversible Strahlungsvorgänge I. *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, **2**, 660–662.
- Boltzmann L. (1897b). Über irreversible Strahlungsvorgänge II. *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, **2**, 1013–1018.
- Boltzmann L. (1898a). Über die sogenannte H-Kurve. *Mathematische Annalen*, **50**, 325–332.
- Boltzmann L. (1898b). Über vermeintlich irreversible Strahlungsvorgänge. *Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften*, **1**, 182–187.
- Boltzmann L. (1898c). *Vorlesungen über Gastheorie*. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1904). *Vorlesungen über die Principe der Mechanik*. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1905a). *Populäre Schriften*. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1905b). Zur Erinnerung an Josef Loschmidt. In *Populäre Schriften*, pp. 228–252. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1909). *Wissenschaftliche Abhandlungen*. Barth, Leipzig.
- Boltzmann L. (1974). *Theoretical Physics and Philosophical Problems*. Reidel, Dordrecht.
- Boltzmann L.; Nabl J. (1907). Kinetische Theorie der Materie In *Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften*. A cura di Klein F., Sommerfeld A., volume V, pp. 493–557. Teubner, Leipzig.
- Brown H. R.; Myrvold W.; Uffink J. (2009). Boltzmann's H-theorem, its Discontents, and the Birth of Statistical Mechanics. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **40**, 174–191.
- Brush S. G. (1976). *The Kind of Motion We Call Heat*. North Holland, Amsterdam.
- Brush S. G. (1983). *Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter*. Princeton University Press, Princeton.
- Bryan G. H. (1891). On the present state of our knowledge of thermodynamics, specially with regard to the second law. *British Association for the Advancement of Science*, **61**, 85–122.
- Bryan G. H. (1894a). On the present state of our knowledge of Thermodynamics, specially with regard to the Second Law. Part II. *British Association for the Advancement of Science*, **64**, 64–98.
- Bryan G. H. (1894b). Report on the Present State of our Knowledge of Thermodynamics. *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, **64**, 64–98.
- Bryan G. H. (1894c). The Kinetic Theory of Gases II. *Nature*, **51**(1311), 152.
- Bryan G. H. (1894d). The Kinetic Theory of Gases III. *Nature*, **51**(1312), 176.
- Bryan G. H. (1895). The Assumption in Boltzmann's Minimum Theorem. *Nature*, **52**, 29–30.
- Burbury S. H. (1894). Boltzmann's Minimum Function. *Nature*, **51**(1308), 78–79.
- Burbury S. H. (1895). The kinetic theory of gases. *Nature*, **52**(1344), 316–317.
- Cercignani C. (1998). *Ludwig Boltzmann. The Man Who Trusted Atoms*. Oxford University Press, Oxford.

- Clark P. (1976). Atomismus versus Thermodynamics In *Method and Appraisal in the Physical Sciences*. A cura di Howson C., pp. 41–105. Cambridge University Press, Cambridge.
- Clausius R. (1854). Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. *Annalen der Physik*, **79**, 368–397.
- Clausius R. (1856). On a Modified form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat. *Philosophical Magazine*, **12**, 81–98.
- Clausius R. (1857). Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen. *Annalen der Physik*, **100**, 353–380.
- Clausius R. (1859). On the Mean Length of Paths described by separate Molecules of gaseous Bodies. *Philosophical Magazine*, **18**, 81–91.
- Clausius R. (1870). On a Mechanical Theorem applicable to Heat. *Philosophical Magazine*, **40**, 122–127.
- Clausius R. (1871). On the Reduction of the Second Axiom of the Mechanical Theory of Heat to general Mechanical Principles. *Philosophical Magazine*, **42**, 162–181.
- Clausius R. (1872). Bemerkungen zu der Priorität reklamation des Hrn. Boltzmann. *Annalen der Physik*, **144**, 265–274.
- Costantini D.; Garibaldi U. (1997). A Probabilistic Foundation of Elementary Particle Statistics. Part I. *Studies in History and Philosophy of Modern Physics*, **28**, 483–506.
- Costantini D.; Garibaldi U.; Penco M. A. (1996). Ludwig Boltzmann alla nascita della meccanica statistica. *Statistica*, **3**, 279–300.
- Culverwell E. P. (1894). Dr. Watson's Proof of Boltzmann's Theorem on Permanence of Distributions. *Nature*, **50**(1304), 617.
- Culverwell E. P. (1895a). Boltzmann's minimum theorem. *Nature*, **51**(1315), 246.
- Culverwell E. P. (1895b). Boltzmann's minimum theorem. *Nature*, **52**(1337), 149.
- Culverwell E. P. (1895c). Professor Boltzmann's letter on the kinetic theory of gases. *Nature*, **51**(1329), 581.
- D'Agostino S. (1990). Boltzmann and Hertz in the Bild-conception of physical theory. *History of Science*, **28**, 380–398.
- Darwin C. G.; Fowler R. H. (1922). On the Partition of Energy. *Philosophical Magazine*, **44**, 450–479.
- Daub E. E. (1969). Probability and Thermodynamics: The Reduction of the Second Law. *Isis*, **30**(3), 318–330.
- De Regt H. W. (1996). Philosophy and the Kinetic Theory of Gases. *The British Journal for the Philosophy of Science*, **47**, 31–62.
- De Regt H. W. (1999). Ludwig Boltzmann, Bildtheorie and scientific understanding. *Synthese*, **119**, 113–134.
- Diacu F.; Holmes P. (1996). *Celestial Encounters. The Origins of Chaos and Stability*. Princeton University Press, Princeton.
- Dias P. M. C. (1994). Will someone say exactly what the H-theorem proves? A Study of Burbury's Condition A and Maxwell's Proposition II. *Archive for History of Exact Sciences*, **46**(4), 341–366.
- Earman J.; Rédei M. (1996). Why Ergodic Theory Does Not Explain the Success of Equilibrium Statistical Mechanics. *The British Journal for the Philosophy of Science*, **47**(1), 63–78.

- Ehrenfest P. (1913). A Mechanical Theorem of Boltzmann and its Relation to the Theory of Quanta. *Proceedings Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam*, **16**, 591–597.
- Ehrenfest P.; Afanasyeva-Ehrenfest T. (1911). *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*. Dover, New York.
- Ehrenfest P.; Trkal V. (1921). Ableitung des Dissociationsgleichgewichts aus der Quantentheorie und darauf beruhende Berechnung chemischer Konstanten. *Annalen der Physik*, **65**, 609–628.
- Einstein A. (1902). Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes. *Annalen der Physik*, **9**, 417–433.
- Einstein A. (1903). Zur Theorie der Grundlagen der Thermodynamik. *Annalen der Physik*, **11**, 170–187.
- Einstein A. (1904). Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme. *Annalen der Physik*, **14**, 354–362.
- Elkana Y. (1975). Boltzmann's Scientific Research Programme and Its Alternative In *Some Aspects of the Interaction between Science and Philosophy*. A cura di Elkana Y., pp. 243–279. Humanities Press, New York.
- Gallavotti G. (1994). Ergodicity, Ensembles, Irreversibility in Boltzmann and Beyond. *Journal of Statistical Physics*, **78**, 1571–1589.
- Gibbs J. W. (1902). *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Ox Bow Press, Woodbridge.
- Goldstein S. (2001). Boltzmann's approach to statistical mechanics In *Chance in Physics: Foundations and Perspectives*. A cura di Bricmont J., Dürr D., Galavotti M. C., Ghirardi G., Petruccione F., Zanghí N., pp. 39–54. Springer, Berlin.
- Goroff D. L. (1993). Henri Poincaré and the Birth of Chaos Theory In *New Methods of Celestial Mechanics*. A cura di Goroff D. L., volume 1, pp. 1–107. American Institute of Physics, College Park.
- Helmholtz H. (1884a). Principien der Statik monocyclischer Systeme In *Wissenschaftliche Abhandlungen*. A cura di Wiedemann G., pp. 142–162; 179–202. Barth.
- Helmholtz H. (1884b). Studien zur Statik monocyclischer Systeme In *Wissenschaftliche Abhandlungen*. A cura di Wiedemann G., pp. 117–141; 163–178. Barth.
- Hiebert E. N. (1981). Boltzmann's conception of theory construction: The promotion of pluralism, provisionalism and pragmatic realism In *Proceedings of the 1978 Pisa Conference on the History and Philosophy of Science*. A cura di Hintikka J., Gruender D., Agazzi E., volume 2, pp. 175–198, Dordrecht. Reidel.
- Höflchner W. (1994). *Ludwig Boltzmann. Leben und Briefe*. Akademische Druck und Verlagsanstalt, Graz.
- Hörz H.; Laass A. (1989). *Ludwig Boltzmanns Wege nach Berlin. Ein Kapitel österreichisch-deutscher Wissenschafts-beziehungen*. Akademie-Verlag, Berlin.
- Janssen M. (2002). Dogs, fleas, and tree trunks: The Ehrenfests marking the territory of Boltzmann's H-theorem. Comunicazione presentata al meeting della History of Science Society, Milwaukee 2002.
- Klein M. J. (1970). *Paul Ehrenfest. Volume 1: The Making of a theoretical Physicist*. North Holland, Amsterdam.

- Klein M. J. (1972). Mechanical explanation at the end of the nineteenth century. *Centaurus*, **17**, 58–82.
- Klein M. J. (1973). The Development of Boltzmann's Statistical Ideas. *Acta Physica Austriaca, Supplementum*, **10**, 53–106.
- Kuhn T. S. (1978). *Black-Body Theory and the Quantum Discontinuity, 1894-1912*. Oxford University Press, Oxford.
- Lindley D. (2001). *Boltzmann's Atom*. The Free Press, New York.
- Loschmidt J. (1869). Der zweite Satz der mechanischen Wärmetheorie. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **59**, 395–418.
- Loschmidt J. (1876). Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systemes von Körpern mit Rücksicht auf die Schwerkraft I-IV. *Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Wien*, **73-74**, 128–139; 366–372; 287–298; 209–225.
- Maxwell J. C. (1860). Illustrations of the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Magazine*, **19**, 19–32; 20: 21–37.
- Maxwell J. C. (1867). On the Dynamical Theory of Gases. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **157**, 49–88.
- Maxwell J. C. (1871). *Theory of Heat*. Longmans, Green and Co., London.
- Maxwell J. C. (1879). On Boltzmann's Theorem on the Average Distribution of Energy in a System of Material Points. *Cambridge Philosophical Society Transactions*, **12**, 547–574.
- Maxwell J. C. (1890). *The Scientific Papers of James Clerk Maxwell*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Nolte D. D. (2010). The Tangled Tale of Phase Space. *Physics Today*, **4**, 33–38.
- Plancherel M. (1913). Beweis der Unmöglichkeit ergodischer mechanischer Systeme. *Annalen der Physik*, **42**, 1061–1063.
- Porter T. (1986). *The Rise of Statistical Thinking 1820-1900*. Princeton University Press, Princeton.
- Reif F. (1965). *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. McGraw-Hill, New York.
- Renn J. (1997). Einstein's Controversy with Drude and the Origin of Statistical Mechanics. *Archive for History of Exact Sciences*, **51**, 315–354.
- Rosenthal A. (1913). Beweis der Unmöglichkeit ergodischer mechanischer Systeme. *Annalen der Physik*, **42**, 796–806.
- Sklar L. (1993). *Physics and Chance*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Szily C. (1872). On Hamilton's Principle and the Second Proposition of the Mechanical Theory of Heat. *Philosophical Magazine*, **43**, 339–343.
- ter Haar D. (1954). *Elements of Statistical Mechanics*. Rinehart and Co., New York.
- Thomson J. J. (1885). On Some Applications of Dynamical Principles to Physical Phenomena. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **176**, 307–342.
- Thomson J. J. (1887). Some Applications of Dynamical Principles to Physical Phenomena. Part II. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **178**, 471–526.
- Truesdell C. (1975). Early Kinetic Theories of Gases. *Archive for History of Exact Sciences*, **16**, 1–66.
- Uffink J. (2007). Compendium of the Foundations of Classical Statistical Mechanics In *Philosophy of Physics*. A cura di Butterfield J., Earman J., volume 2, pp. 923–1074. North Holland, Amsterdam.

- Von Plato J. (1991). Boltzmann's Ergodic Hypothesis. *Archive for History of Exact Sciences*, **42**, 71–89.
- Von Plato J. (1994). *Creating Modern Probability*. Cambridge University Press, Cambridge.
- Watson H. W. (1893). *A Treatise on the Kinetic Theory of Gases*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edizione.
- Watson H. W. (1894). Boltzmann's minimum theorem. *Nature*, **51**(1309), 105.
- Zanghì N. (2005). I fondamenti concettuali dell'approccio statistico in fisica In *La natura delle cose. Introduzione ai fondamenti e alla filosofia della fisica*. A cura di Allori V., Dorato M., Laudisa F., Zanghì N., pp. 139–227. Carocci, Firenze.
- Zermelo E. (1896). Über einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie. *Annalen der Physik*, **57**, 485–494.