Su due obiezioni ben note al teorema H di Boltzmann*

Paul e Tatiana Ehrenfest

§ 1. Il teorema H, nella formulazione usuale, suona così: Se un modello cinetico di gas isolato percorre durante il suo cammino gli stati

$$\ldots Z_1, Z_2 \ldots Z_n \ldots, \tag{A}$$

agli istanti $T_1, T_2, \ldots T_n \ldots$, allora valgono le seguenti disuguaglianze per i successivi valori della grandezza H:

$$\ldots H_1 \geq H_2 \geq H_3 \ldots \geq H_n \ldots \tag{1}$$

La grandezza H evolve quindi come l'entropia presa con segno negativo.

§ 2. *L'obiezione dell'inversione (*Umkehreinwand*) di Loschmidt.*[1]) — Osservazione: Siano dati due stati Z_z e Z'_z, in cui tutte le molecole possiedano 1. le stesse posizioni, e 2. velocità opposte. Si ha allora

$$H'_z = H_z \tag{2}$$

Il modello cinetico di gas è un sistema meccanico conservativo. Se è possibile un moto che produce la successione di stati (A), allora è anche possibile un moto

$$\ldots Z'_n, Z'_{n-1} \ldots Z'_1 \ldots \tag{B}$$

Per questo moto si ha, dalle (2) e (1):

$$\ldots H'_n \leq H'_{n-1} \ldots \leq H'_1 \ldots \tag{3}$$

Per ogni moto del modello in cui H cresce da H_1 ad H_n, l'inversione definisce un moto in cui H diminuisce da H_n ad H_1 in maniera perfettamente speculare.

§ 3. *L'obiezione del ritorno (*Wiederkehreinwand*) di Zermelo.*[2]) Zermelo ha dimostrato il seguente risultato, applicando un teorema meccanico di Poincaré: *Il modello abituale di un gas completamente e permanentemente isolato evolve in maniera quasiperiodica.*

Supponiamo che il moto del modello segua la successione di stati (A) da Z_1 a Z_n, in cui H diminuisce da un valore relativamente elevato H_1 a un valore basso H_n. Allora dopo un tempo finito[3]) (anche se enormemente lungo) nel moto ulteriore indisturbato del sistema apparirà una successione di stati

$$\ldots (Z_1), (Z_2) \ldots (Z_n) \ldots \tag{C}$$

in cui ciascun elemento si trova arbitrariamente vicino al corrispondente stato di (A). Ma allora i valori di H passeranno per la successione

$$\ldots (H_1), (H_2) \ldots (H_n) \ldots \tag{4}$$

*Physik. Zeitschr. **8**, 311–314 (1907).

[1]) Loschmidt, Wien. Sitzungber. II, **73**, 139, 1876. — Cf. inoltre le lettere di Culverwell, Burbury, Watson, Larmor, Bryan, Fitzgerald e Boltzmann in "Nature" **51**, 31, 78,152, 221, 293, 319, 413, 1894/95.

[2]) Zermelo, Wied. Ann. **57**, 485, 1896; **59**, 793 (1896); questa rivista, **1**, 317, 1900; Jahres-Ber. d. Math. Verein. S. 232,1906.

[3]) Per le condizioni di validità di questa proposizione ci riferiamo ai lavori citati nella nota precedente.

in cui (H_s) è molto vicino a H_s. Dato che $H_1 > H_n$ e (H_1) è vicino a H_1 si ha

$$(H_1) > H_n. \tag{5}$$

Quindi, durante il moto da Z_n a (Z_1) la funzione H ha assunto valori crescenti, contro la formulazione sopra riportata del teorema H. — Il comportamento quasiperiodico del modello di gas isolato dimostra che:

Il teorema H nella formulazione sopra riportata non può essere valido.

§ 4. *La posizione di Boltzmann riguardo a queste obiezioni.*[4]) — Il calcolo del teorema H si è basato espressamente su alcune ipotesi probabilistiche. Le disuguaglianze (1) così ottenute debbono quindi intendersi nel significato seguente: Si consideri la totalità di tutti i moti meccanici possibili del modello; ogni moto nella sua estensione illimitata. — Si considerino le fasi P_A del moto, per cui H ha un valore H_A che differisce di molto dal minimo. — Adesso si considerino tutte le successioni di stati che fanno séguito a P_A nel tempo.[a] Essi conducono dopo un intervallo temporale τ, che può essere scelto arbitrariamente grande, ma almeno abbastanza grande perché nel modello avvengano numerose collisioni, a valori di H molto diversi, che possono essere collettivamente denotati da H_B. — Si possono avere tre casi:

I. $H_B < H_A$, II. $H_B = H_A$, III. $H_B > H_A$.

A. Il teorema H non ha mai preteso di significare che il caso III sia impossibile.

B. Al contrario, esso significa: *Se H_A differisce di molto dal valore minimo, allora la frequenza relativa*[5]*) di quei P_A per cui valgono i casi II e III è incommensurabilmente più piccola della frequenza relativa di quei P_A che conducono al caso I.*

C. Le ipotesi probabilistiche che stanno alla base del teorema H non contraddicono in alcun modo un comportamento quasiperiodico del modello isolato; anzi richiedono addirittura[6]) che in un tempo abbastanza lungo H torni sempre a raggiungere valori elevati; anche valori superiori al valore iniziale.

La ricerca di Zermelo non scopre quindi nulla che assomigli a una contraddizione fra le equazioni della meccanica e le corrispondenti ipotesi probabilistiche del calcolo di Boltzmann.[7]) Piuttosto essa mette in evidenza una concordanza addirittura sorprendente fra esse.

§ 5. Seguendo Boltzmann in questo inarrestabile riconoscimento della quasiperiodicità, non si giunge conseguentemente a potersi domandare con Zermelo: È forse possibile mantenere entrambe le proposizioni B e C senza contraddizione? — Lasciamo evolvere il modello da uno stato P_A, che nel successivo intervallo temporale τ possa effettivamente portare a un valore più piccolo di H. Si segua senza limiti il moto successivo; allora la "curva" della grandezza H, dopo un tempo abbastanza lungo, tornerà sempre al livello H_A o anche a livelli superiori. — Si ponga una retta orizzontale al livello H_A. Essa incontra la traiettoria illimitata della H in tutti quei punti in cui nel corso del moto la funzione H possiede il valore H_A, particolarmente elevato. La proposizione (B) dice: se noi da questo punto d'intersezione ci spostiamo a destra di un passo τ, incontriamo "di regola" un punto della "curva" che si trova più in basso. E questo è vero anche se invece del valore H_A avessimo considerato un qualunque altro valore elevato $H_{A'}$.

---

[4]) Boltzmann, Gastheorie II, § 88, 89.

[a] Il testo dice "seitlich" (di fianco), ma ritengo che voglia dire "zeitlich" (nel tempo). (NdT)

[5]) Dato che le P_A formano un continuo, la misura della frequenza relativa non è esente da una certa arbitrarietà. Ma su questo punto c'è completo accordo fra Boltzmann e Zermelo.

[6]) Questa affermazione di Boltzmann ha dato occasione a numerosi fraintendimenti. Qui ci dobbiamo limitare a riferirci alle discussioni che seguono l'equazione (6) nel § 6.

[7]) La nostra discussione non si occupa quindi della domanda enormemente difficile, se le ipotesi fondamentali della meccanica pura e le differenti ipotesi sulla frequenza (ipotesi di probabilità) del calcolo di Boltzmann siano prive di contraddizioni. — Piuttosto essa si limita alla domanda ben definita: Queste due obiezioni arrivano a dimostrare una tale contraddizione?

Z e r m e l o ha esposto dettagliatamente le riflessioni geometriche che lo costringono a rifiutare questa affermazione. *Non si può immaginare in effetti come una tale "curva" possa condurre "di solito" all'ingiù da tutti i punti che si trovano a un livello elevato.*[8]) Ci dobbiamo limitare qui a rimandare a quella esposizione.

Bisogna quindi tener conto attentamente del fatto che la discussione riguarda adesso solo questa difficoltà puramente geometrica e non più la meccanica. *Il valore di questo concetto nel calcolo di B o l t z m a n n giace soprattutto in questa riduzione a una riflessione puramente geometrica.* — È quindi assolutamente necessario chiarire in qual senso l'affermazione su esposta sull'andamento della "curva" H possa essere sostenuta contro le riflessioni geometriche di Z e r m e l o.

§ 6. Ma questo si può ottenere in modo semplice e naturale se — appoggiandoci di nuovo a B o l t z m a n n[9]) — perseguiamo la stessa difficoltà geometrica in un esempio estremamente elementare di calcolo delle probabilità.— Siano date N biglie (p.es. 100) numerate consecutivamente e distribuite in due urne. L'urna A contenga P_0 biglie (p.es. 90), e quindi l'urna B ne contenga $Q_0 = (N - P_0)$. Tuttavia supponiamo che non si conosca quali biglie stiano in ciascuna urna. — Si abbiano inoltre in un sacchetto N biglietti, con i numeri da 1 a N. Ad ogni istante temporale, si estrae un biglietto e lo si rimette nel sacchetto. — Ogni volta che un numero viene estratto, si estrae la biglia con questo numero dall'urna in cui essa si trova e la si introduce nell'altra urna, dove essa rimane finché il suo numero non venga estratto di nuovo.

È sempre più probabile che la biglia estratta ogni volta si trovi nell'urna più piena piuttosto che in quella più vuota. Quindi, finché l'urna A è molto più piena dell'urna B, l'urna A si svuoterà di solito nell'urna B nelle estrazioni seguenti e solo eccezionalmente riceverà una biglia dall'urna B.

Illustrazione grafica: Si riportino i successivi istanti di estrazione sull'asse delle ascisse. Si riporti sopra al segno z un punto all'altezza

$$\Delta_z = |P_z - Q_z| \, .$$

(P_z e Q_z sono i contenuti delle urne all'istante z, e Δ_z il modulo della loro differenza.) — Si ottiene così una successione discreta di punti. Ogni punto di questa successione si trova due unità più in alto o più in basso del suo successore immediato. *Un terzo caso è escluso.* Il primo punto $P_0 = 80$ si trova relativamente in alto. Se Δ_z ha un valore ancora più elevato, allora di regola Δ_{z+1} si troverà più in basso. Le probabilità dello spostamento all'insù o all'ingiù stanno fra loro come

$$\frac{N + \Delta_z}{2N} : \frac{N - \Delta_z}{2N}. \tag{6}$$

La "curva" Δ mostra innanzi tutto una tendenza definita ad abbassarsi, e solo qua e là essa si innalza di uno o più gradini. Solo quando si è abbassata di molto (e quindi i contenuti delle urne non sono più molto diversi) si incominciano ad incontrare frequentemente queste estrazioni "invertite": la discesa diventa meno pronunciata. — La probabilità che si verifichino una dopo l'altra queste mosse fino a portare Δ a valori non trascurabili o notevolmente alti, è piccola. Ma neanche la probabilità di una successione di mosse tale da riportare tutte le biglie in una sola urna si annulla. *In una successione di estrazioni abbastanza lunga la probabilità che n o n si verifichino queste escursioni verso l'alto può essere resa arbitrariamente piccola.* Si possono proseguire le estrazioni finché l'altezza massima N non venga raggiunta diverse volte. Questa "curva" Δ si troverà quasi sempre molto vicina allo zero, e si innalzerà notevolmente solo molto di rado.

---

[8]) Vedere specialmente Z e r m e l o, Wied. Ann. **59**, 797, sotto "Come debbo quindi rappresentarmi. . . "

[9]) Vedi B o l t z m a n n, "Nature", pp. 413 e 581, 1984 (quindi prima del primo articolo di Z e r m e l o)

Una retta orizzontale all'altezza 80 incontra tutti i punti in cui i contenuti delle urne valgono 90 e 10 dopo l'ultima estrazione. Si può quindi commettere (9 contro 1) che il passo immediatamente successivo di un tale punto porterà verso il basso da 80 a 78. E si può concludere lo stesso per ogni altezza non trascurabile della retta orizzontale.

D'altra parte si insinua involontariamente la seguente immagine: Se una tale retta incontra la "curva" 10 000 volte in un punto che si trova sul lato destro (discendente) di una gobba, allora essa deve incontrarla lo stesso numero di volte in un punto che si trova sul lato sinistro (crescente) della gobba. Poiché per potersi allontanare a destra dalla gobba essa deve esserci arrivata prima dalla sinistra. Non ci si deve quindi guardare dall'affermare che la prossima mossa conduca "di solito" verso il basso?![10])

Evidentemente la contraddizione apparente tra le considerazioni probabilistiche dirette e questa considerazione geometrica sparisce quando si tiene conto *della straordinaria frequenza dei massimi (e in effetti massimi angolosi) ad ogni altezza appena un po' elevata.*

All'altezza N sono evidentemente presenti solo massimi; cioè i punti angolosi $(N-1)$–N–$(N-2)$. All'altezza $\Delta = 0$ ci sono solo minimi, e cioè punti angolosi 2–0–2. A qualunque altra altezza si dànno quattro possibili percorsi:

$$\begin{array}{ll} \alpha)\ (\Delta-2)\text{–}\Delta\text{–}(\Delta-1); & \beta)\ (\Delta-2)\text{–}(\Delta)\text{–}(\Delta+2) \\ \gamma)\ (\Delta+2)\text{–}\Delta\text{–}(\Delta-2); & \delta)\ (\Delta+2)\text{–}(\Delta)\text{–}(\Delta+2). \end{array}$$

Se ne possono molto facilmente calcolare le frequenze relative:

$$\alpha : \beta : \gamma : \delta = \frac{N+\Delta}{N-\Delta} : 1 : 1 : \frac{N-\Delta}{N+\Delta} \tag{7}$$

Quindi: i passaggi monotoni con aumento (β) o diminuzione (γ) sono ugualmente rari. Per Δ dell'ordine di N la frequenza dei massimi angolosi diventa dominante e la frequenza dei minimi angolosi si annulla. (La "curva" Δ punta nettamente verso il basso!)

Per rendere ancora più significativo come ci si debba rappresentare un tale comportamento della "curva" Δ si può calcolare facilmente che la frequenza del valore Δ sta a quella del valore $\Delta + 2$ come

$$Z(\Delta) : Z(\Delta+2) = N + (\Delta+2) : N - \Delta. \tag{8}$$

Quindi, se Δ è vicino a N, la "curva" si troverà molto più raramente in $\Delta + 2$ che in Δ, in perfetto accordo con l'osservazione che essa, in ogni livello elevato, stia di regola in un massimo angoloso. ($N = 100$; $\Delta = 96$: $Z(96) : Z(98) = 198 : 4$.) Riguardo all'obiezione dell'inversione si può anche sollevare il seguente argomento: Nella "curva" Δ estesa illimitatamente il passo (Δ)–$(\Delta-2)$ è a) altrettanto raro che il passo $(\Delta-2)$–(Δ) e b) molto più frequente del passo (Δ)–$(\Delta+2)$ [da valutare mediante le (6) e (8)[b]] — Quindi a) si soddisfa l'argomento dell'inversione e b) si conferma ciò nonostante la tendenza della H a diminuire.

Tutto sommato possiamo dire quanto segue:

I. *La "curva" Δ va di solito verso il basso da ogni punto a livello elevato.*

II. *Questa affermazione vale* — e ciò suona in effetti paradossale — *tanto se l'intera "curva" viene percorsa da sinistra verso destra, che da destra verso sinistra.*

[10]) Cf.: "Boltzmann ha quindi cercato di salvare il teorema H attribuendo alla curva non più un comportamento costantemente decrescente, ma uno in generale uniformemente parallelo all'asse z, dove le "gobbe" che vi si incontrano di tanto in tanto sono tanto più rare quanto più sono marcate. Se anche si può rendere plausibile la preponderante probabilità della distribuzione di Maxwell tramite il valore minimale di H, tuttavia io non posso in nessun modo scorgere una reale analogia con l'irreversibilità in questo comportamento praticamente simmetrico della curva *e mi rimane incomprensibile quale pretesa di generalità possa avere la disuguaglianza* $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t \leq 0$." (Zermelo in una recensione recentemente apparsa su Gibbs, Mathem. Verein. Jahresber. **15**, 241, 1906)

[b] Il testo dice (16) e (18), ma mi pare trattarsi di un refuso. (NdT)

Queste considerazioni si applicano in modo del tutto analogo, solo un po' più intricato, per una "curva" Δ che rappresenti in toto la successione dei risultati di n estrazioni consecutive invece che di una sola estrazione.

Le affermazioni qui discusse diventano alquanto meno trasparenti se si interpolano senza necessità e del tutto arbitrariamente i punti discreti della successione mediante una curva globalmente continua. In effetti, mentre non ci può essere qui alcun dubbio sulla validità delle nostre affermazioni sul modo di variare dei quozienti delle differenze relative a punti discreti, si rendono necessarie estese osservazioni quando la domanda riguarda una curva d'interpolazione continua e differenziabile.

§ 7. Ci tocca ancora solo mostrare che ogni tentativo d'interpretazione del teorema dell'entropia deve trattare la "curva" H come una successione discreta di punti del tipo della "curva" Δ. — La definizione della grandezza H si basa sul concetto della distribuzione delle velocità delle molecole; quindi sul numero di molecole in ogni elemento dello spazio delle velocità. Questo meccanismo produce numeri interi, sicché il comportamento esatto di H è a gradini: H varia non appena per escursione o urto qualcuno di questi numeri interi cambia di almeno una unità. Nell'intervallo, H rimane orizzontale.

Di questa "curva" a gradini il calcolo coglie essenzialmente solo una successione discreta di punti: *il "differenziale temporale* $\mathrm{d}T$*" del teorema cinetico comprende sempre un gran numero di urti nel gas.* Il calcolo del teorema H riguarda i quozienti delle differenze[11]) di questa successione discreta di punti, e ciò vale anche per le affermazioni conclusive di B o l t z m a n n sulla tendenza della "curva" H ad andare di regola verso il basso da ogni punto di livello elevato.

Si può quindi trarre una conclusione più netta dalla discussione sulla "curva" Δ affermando che:

Né l'argomento del ritorno né quello dell'inversione sono sufficienti o in qualche modo adatti a contraddire l'affermazione di B o l t z m a n n che la differenza temporale di H per grandi valori di H è negativa con probabilità enorme.[12])

(Ricevuto il 10 Marzo 1907.)

[11]) Questo non è stato forse sempre abbastanza sottolineato da B o l t z m a n n. Di regola egli utilizza una terminologia che corrisponde a una curva d'interpolazione continua e differenziabile. In questi passi non si può evitare senza difficoltà l'idea che le affermazioni su esposte si applichino alle derivate esatte di una tale curva d'interpolazione differenziabile. Tuttavia in questa concezione le affermazioni B e C (§ 4) sono evidentemente contraddittorie. — Questa terminologia conduce quindi a identificare "massimo di H" con "andamento orizzontale di H" (vedi la referenza nella nota [10]) invece di considerare senz'altro dei massimi angolosi. — Inoltre questa terminologia induce ad utilizzare in generale l'uguaglianza delle *derivate* in avanti e all'indietro e quindi a dimostrare che le ipotesi statistiche fondamentali possono soltanto condurre all'affermazione che $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t = 0$. (Z e r m e l o, questa rivista **1**, 319, "Proposizione II", 1900), mentre naturalmente non si sostiene mai l'uguaglianza dei quozienti delle *differenze* in avanti e all'indietro! — In alcuni passi B o l t z m a n n sottolinea espressamente che le sue affermazioni non riguardano i quozienti dei *differenziali*, ma quelli delle *differenze*. (Vedi p.es. Math. Ann. **50**, 327, 1898.) Inoltre questa è *l'unica interpretazione che ha senso in considerazione dello scopo della ricerca.*

[12]) Il nostro proposito era di isolare questa affermazione da tutte le altre discussioni che ne dipendono. Quindi non tocchiamo qui la questione se la dimostrazione del teorema H possa essere considerata priva di lacune; in particolare, quale senso si debba dare all'ipotesi del costante "disordine molecolare", o quale comportamento concepibile colleghi il risultato analitico del calcolo del teorema H e le affermazioni relative alla "curva" H, ecc. — Torneremo su queste questioni in altro luogo, in un'analisi esauriente della letteratura. — La nostra discussione ha evidentemente evitato la questione spesso discussa: Quali conseguenze si possono trarre dal fatto, su cui B o l t z m a n n e Z e r m e l o si trovano d'accordo, che il comportamento quasiperiodico del modello del gas esclude una concezione dogmatica del teorema dell'entropia (crescita senza eccezioni dell'entropia). — Senza dubbio il metodo con cui Z e r m e l o ha dimostrato questo risultato costituisce un progresso straordinario nel trattamento cinetico della termodinamica.