

Fisica ed Esperienza 1.

Studio di un Caso Concreto:

La Riduzione della Termodinamica alla Meccanica

Einstein

Da “Fisica e realtà” (1936)¹:

Il fine della scienza è, da una parte, la comprensione più *completa* possibile della connessione tra le esperienze sensoriali nella loro totalità e, dall'altra, il raggiungimento di questo fine *mediante l'uso di un numero minimo di concetti e di relazioni primarie* (mirando, per quanto è possibile, all'unità logica della rappresentazione del mondo, cioè a tener ristretto il numero di elementi logici).

La scienza si occupa della totalità dei concetti primari, vale a dire dei concetti direttamente collegati all'esperienze sensoriali, e dei teoremi che li connettono. Nella sua prima fase di sviluppo, la scienza non contiene nient'altro. Il nostro

¹In A. Einstein, *Opere scelte*, a cura di E. Bellone, Bollati Boringhieri, 1988.

pensiero quotidiano è interamente soddisfatto a questo livello. Un tale stato di cose, tuttavia, non può soddisfare una mente davvero scientifica, poiché la totalità dei concetti e delle relazioni ottenuta in questa maniera decisamente difetta di unità logica. Al fine di di sopperire a questa deficienza, si inventa un sistema più povero di concetti e di relazioni, un sistema che conserva i concetti e le relazioni primarie del “primo livello”, come concetti e relazioni derivate per via logica. Questo nuovo “sistema del secondo livello” paga la sua più profonda unità logica con il conservare come concetti elementari (concetti del secondo livello) soltanto concetti non più connessi direttamente con i complessi di esperienze sensoriali. Un ulteriore sforzo verso l’unità logica ci conduce a un sistema del terzo ordine, ancora più povero di concetti e relazioni, per la deduzione dei concetti e delle relazioni del secondo livello (e quindi, indirettamente, del primo). Così la catena procede finché arriviamo al sistema dotato della più alta unità concepibile e insieme del numero minimo possibile

di concetti logici fondamentali (sempre compatibili con le osservazioni fatte mediante i nostri sensi). Noi non sappiamo se questa spinta si concreterà mai in un sistema concluso oppure no. . . .

Un sostenitore della teoria dell'astrazione o dell'induzione potrebbe denominare "gradi di astrazione" i nostri livelli, ma io non ritengo giustificabile mettere in ombra l'indipendenza logica del concetto dalle esperienze sensoriali. Tale relazione è analoga non tanto a quella del brodo rispetto al bue, quanto, piuttosto, a quella dello scontrino del guardaroba rispetto al cappotto.

Inoltre, i livelli non sono nettamente separati. Non è neppure assolutamente chiaro quali concetti appartengono al livello primario. Di fatto, abbiamo a che fare con concetti liberamente formati, i quali sono intuitivamente connessi in maniera tale (con una certezza sufficiente nell'uso pratico) con i complessi delle esperienze sensoriali, che in ogni dato caso sperimentale

non sussiste alcuna incertezza circa l'applicabilità una certa affermazione. Il punto essenziale è il fine: **rappresentare la moltitudine dei concetti e degli enunciati più prossimi all'esperienza, come teoremi deducibili per via logica a partire da una base, la più ristretta possibile, di concetti e relazioni fondamentali che possono venir scelti liberamente (assiomi).**²

Il pensiero espresso da Einstein nella frase in grassetto citata sopra può essere così schematizzato: sia

$B =$ **i concetti e gli enunciati più prossimi all'esperienza**

e

$A =$ **una base di concetti e relazioni fondamentali (assiomi) .**

Allora il pensiero può essere simbolicamente espresso come

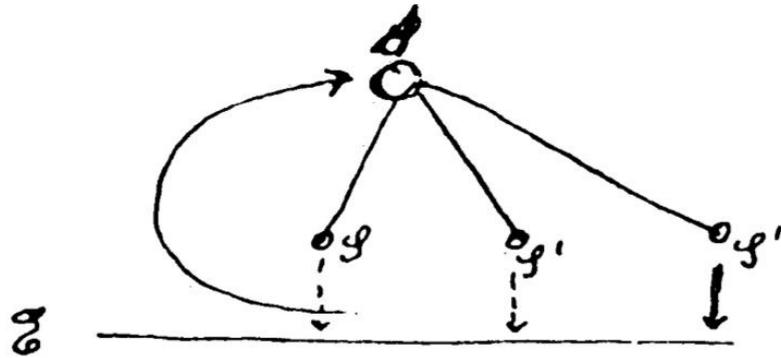
$$A \rightsquigarrow B .$$

²Non in grassetto nell'originale.

Per Einstein $A \rightsquigarrow B$ è (sostanzialmente) un'implicazione logica in senso stretto: i B -concetti sono (sostanzialmente) teoremi dedotti dai concetti e dalle relazioni fondamentali (assiomi). Ciò che $A \rightsquigarrow B$ opera è una riduzione concettuale, nel senso che le nostre esperienze sono spiegate da un "un sistema più povero di concetti e di relazioni, un sistema che conserva i concetti e le relazioni primarie del "primo livello", come concetti e relazioni derivate per via logica".

È importante aver chiaro che l'esperienza è qui intesa in senso non discorsivo, cioè come "intuizione sensibile" nel senso Kantiano e che esiste sempre un divario tra esperienza così intesa e quadro concettuale sia esso quello dei concetti più prossimi all'esperienza (B) sia quello dei concetti più remoti dall'esperienza (A).

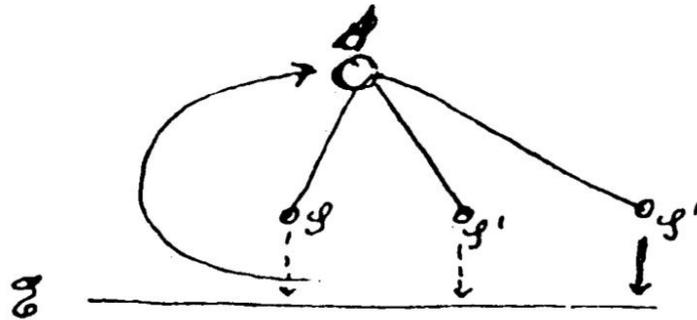
Questo è anche il punto fatto da Einstein nella lettera a Solovine del 1952:



Per quel che riguarda la questione epistemologica, Lei mi ha del tutto frainteso; probabilmente mi sono espresso male. Io vedo la cosa nel modo seguente:

- 1) Ci sono date le E (esperienze immediate).
- 2) A sono gli assiomi da cui traiamo le conclusioni. Dal punto di vista psicologico gli A poggiano sulle E. Ma non esiste alcun percorso logico che dalle E conduca agli A; c'è solamente una connessione intuitiva (psicologica) e sempre 'fino a nuovo ordine'.

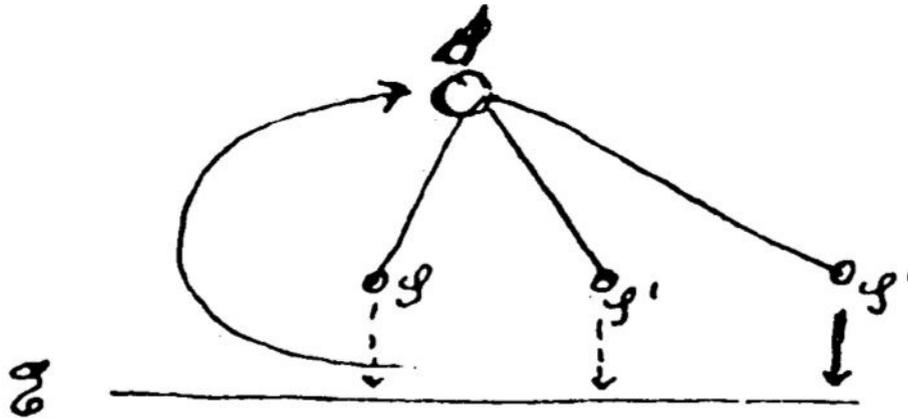
3) Dagli A si ricavano, con procedimento deduttivo, enunciati particolari S che possono pretendere di essere veri.



4) Gli S sono messi in relazione con le E (verifica per mezzo dell'esperienza). Questa procedura, a ben vedere, appartiene essa stessa alla sfera extra-logica (intuitiva), non essendo di natura logica la relazione tra i concetti che intervengono negli enunciati e le esperienze immediate. Questa relazione tra gli S e le E è tuttavia (pragmaticamente) molto meno incerta di quella che sussiste tra gli A e le E (ad esempio tra il concetto di cane e le corrispondenti esperienze immediate). Se una tale corrispondenza, pur restando inaccessibile alla logica, non

potesse essere stabilita con un elevato grado di certezza, tutto l'armamentario logico non avrebbe alcun valore ai fini della 'comprensione della realtà' (ad esempio, la teologia).

L'aspetto essenziale è qui il legame, eternamente problematico, tra il mondo delle idee e ciò che può essere sperimentato (l'esperienza sensibile).



Sopravvenienza logica

Il nocciolo del capitolo 2 di “La mente cosciente” di D. Chalmers è la nozione di sopravvenienza logica, che si può intendere come un’estensione del pensiero espresso da Einstein al caso in cui B non sono propriamente *teoremi* (conseguenze logiche in senso stretto) dedotti da A ma sono comunque tali che è logicamente impossibile che si realizzi A senza che si realizzi anche B .

Quando non è specificato il tipo di impossibilità si parla di sopravvenienza di B su A in senso lato.³ Quando l’impossibilità è intesa come **impossibilità logica** (in senso lato) si ha *sopravvenienza logica* di B su A .

³Non entro nel merito di distinzioni quali quella tra sopravvenienza locale e globale che sono state investigate nella letteratura filosofica, né uso il gergo di “istanziamento di proprietà” di tipo A o B . Si tratta di distinzioni e finenze importanti che però non giocano alcun ruolo rilevante quando si cerca, come si sta cercando di fare qui, di fornire quella che in inglese si direbbe una “broad outline”.

Il calore è movimento molecolare

Chiariamo il pensiero espresso da Einstein con un esempio concreto. Consideriamo i *B*-concetti “corpo fisico”, “calore”, “temperatura”. Si tratta di concetti direttamente collegati all’esperienza: il concetto di “corpo fisico” è direttamente collegato al complesso delle nostre esperienze sensoriali spazio-temporali⁴ (un sasso, un blocco di ferro, un gatto sono corpi fisici); il calore è ciò che fa espandere i metalli, è causato dal fuoco, porta a particolari sensazioni, et cetera; la temperatura è una misura del “grado di calore”, temperatura più elevata significa “più caldo”. Einstein parla di “...esperienze sensoriali, e dei teoremi che li connettono” e un esempio di teorema che connette i concetti primari “corpo fisico”, “calore” e “temperatura” è la relazione termodinamica

$$Q = C\Delta T,$$

⁴Il concetto di “corpo fisico” è “riempito”, per dirla in termini kantiani, dalla nostra intuizione sensibile che si realizza nelle forme spaziali e temporali (che sono un presupposto dell’organizzazione concettuale).

dove Q è la quantità di calore somministrata ad un corpo, C è una caratteristica del corpo detta capacità termica, e ΔT la variazione di temperatura del corpo.⁵ Più in generale, le relazioni termodinamiche, dedotte dagli assiomi della termodinamica, stabiliscono relazioni funzionali tra i concetti termodinamici (calore, lavoro, energia interna, pressione, entropia, etc.).

Se adesso si sceglie come A la base dei concetti della concezione atomica della materia — gli atomi o molecole sono rappresentati matematicamente da punti materiali che ad ogni tempo hanno una ben definita posizione nello spazio e una ben definita velocità — e come relazioni fondamentali le leggi della meccanica che governano il movimento degli atomi, si potranno stabilire, per deduzione matematica, delle relazioni funzionali tra certe funzioni delle posizioni e velocità degli atomi che sono (approssimativamente) identiche alle leggi e relazioni termodinamiche. Ad esempio, identificando il calore

⁵A parità di calore somministrato, corpi differenti, ma di stessa massa, variano la loro temperatura in maniera differente, ad esempio, un chilo di ferro si scalda di più di un chilo d'acqua.

assorbito da un corpo con un dato tipo di “energia in transito” associata al movimento molecolare (dovuto all’interazione del corpo con altri corpi nell’ambiente circostante) e la temperatura con l’energia cinetica media degli atomi (a meno di una costante moltiplicativa), si arriverà a dedurre la relazione $Q = C\Delta T$, insieme con una ben definita previsione per il valore numerico di C . In breve, non solo si stabiliscono le relazioni funzionali riscontrate sperimentalmente per i B -concetti, ma (per lo meno in questo caso) dalla riduzione di B ad A si ottengono ben definite previsioni sperimentali.⁶

Adesso passiamo ad uno studio più dettagliato di quest’esempio concreto.

⁶Il fatto che a basse temperature i valori predetti per C nella relazione $Q = C\Delta T$, sulla base di movimenti atomici governati dalla meccanica classica, porti a discrepanze con i dati sperimentali, è usualmente detto il *problema dei calori specifici*. Questa discrepanza fu una delle ragioni che spinse verso la formulazione di una nuova meccanica per gli atomi, e che portò allo sviluppo della meccanica quantistica.

Energia

In generale, l'*energia totale* E di un sistema è

$$E = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 + mgh + U$$

dove m è la massa totale del sistema, \mathbf{v} è la velocità del centro di massa rispetto a un sistema di riferimento inerziale, h è la quota al di sopra di un dato livello di riferimento, e U è la sua energia interna.

Alla base della termodinamica c'è la legge fisica fondamentale di conservazione dell'energia:

L'energia E di un sistema isolato resta costante qualunque siano le trasformazioni che il sistema subisce.

Il gas ideale

Equazione di stato del gas ideale

$$pV = NRT \quad (1)$$

dove T è la temperatura nella scala Kelvin, p la pressione, V il volume occupato dal gas e N è il numero di *moli* del gas, e la costante

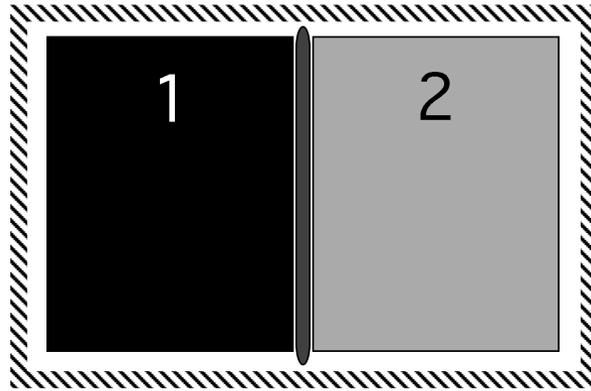
$$R = 8,317\text{J}/(\text{mole K}).$$

è la cosiddetta costante universale dei gas. Il numero di moli misura il numero di molecole presenti nel gas: a causa dei numeri così grandi i chimici hanno artificialmente scelto un numero molto grande e lo hanno chiamato una *mole*. Hanno scelto $N_0 = 6,02 \times 10^{23}$ oggetti, che chiamano una mole di oggetti. Così invece di misurare il numero di molecole in unità lo misurano in termini di numero di moli. N_0 è usualmente noto come il “numero di Avogadro”.

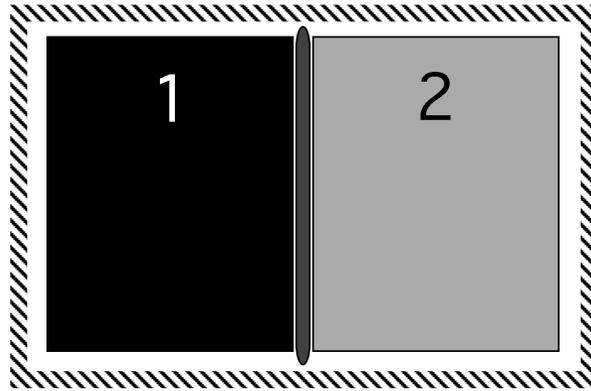
Calore e Temperatura

È un fatto dell'esperienza quotidiana che se prendiamo due corpi e li mettiamo uno accanto all'altro e li teniamo così sufficientemente a lungo, essi finiranno per portarsi alla “stessa temperatura”. E quel che intendiamo per *stessa temperatura* in fisica è proprio la stessa cosa: *la condizione finale di equilibrio che i corpi raggiungono quando stanno uno accanto all'altro per un tempo abbastanza lungo.*

Quando due sistemi sono posti l'uno accanto all'altro, essi possano interagire e scambiarsi energia fin tanto che non raggiungono la *stessa temperatura*. Questo tipo di interazione non implica alcun lavoro macroscopico, ma riguarda un trasferimento di energia a livello *microscopico*.



Per farci un'idea di come vanno le cose consideriamo due sistemi in contatto termico, come schematizzato in figura. Le molecole che formano i sistemi 1 e 2 urtano incessantemente tra loro e con le molecole della parete conduttrice che li separa e possono così scambiarsi energia.

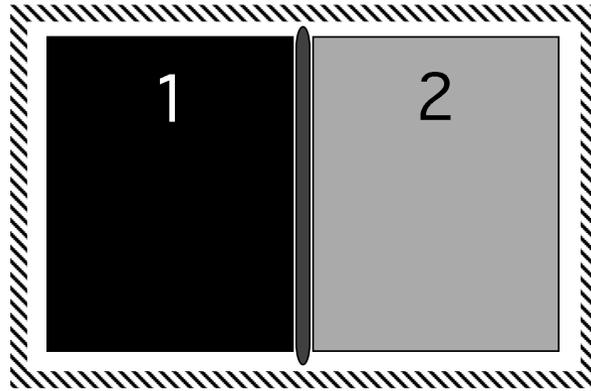


Siano U'_1 ed U'_2 sono le energie interne iniziali dei due sistemi. Se il sistema composto 1+2 è isolato, l'energia interna totale U è costante,

$$U = U'_1 + U'_2.$$

In seguito all'interazione termica le singole energie dei due sistemi possono però variare fino a che non viene raggiunto uno stato finale di equilibrio in cui l'energia totale U del sistema composto 1 + 2 è ripartita diversamente tra i due sistemi,

$$U = U''_1 + U''_2$$



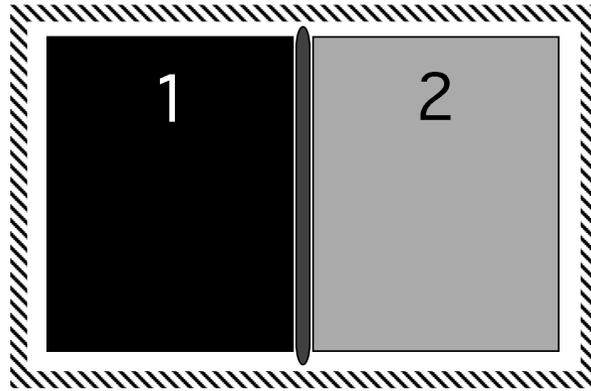
Qual è il criterio che la natura sceglie per ripartire l'energia tra i due sistemi? La risposta è: l'energia tende a ripartirsi nella maniera più *uniforme e casuale* possibile. Quando questa "ripartizione" si è realizzata, i sistemi sono alla *stessa temperatura*.

Poichè

$$U_1' + U_2' = U_1'' + U_2''$$

così

$$\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$



ovvero

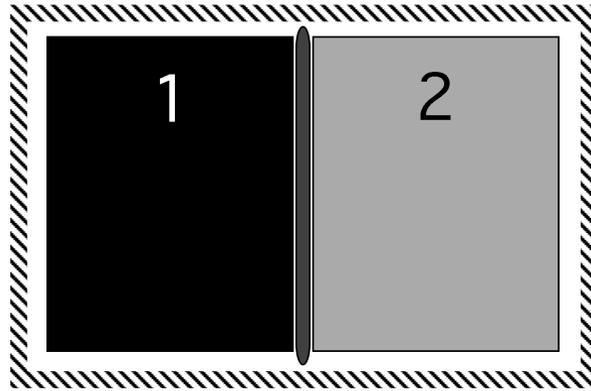
$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad (2)$$

dove

$$Q_1 = \Delta U_1 = U_1'' - U_1'$$

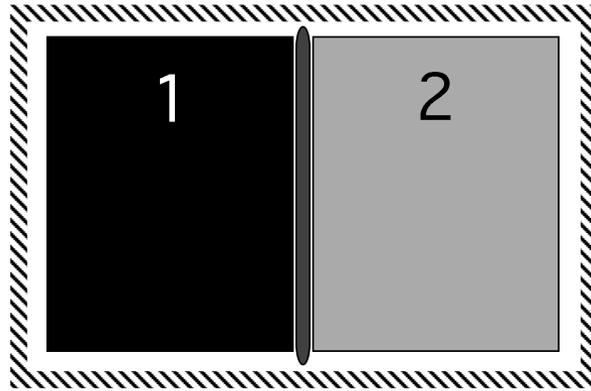
$$Q_2 = \Delta U_2 = U_2'' - U_2'$$

Q_1 è il “calore assorbito” dal corpo 1 nel processo di interazione termica ed è l’aumento di energia di 1 risultante dall’interazione. Analogamente Q_2 è calore assorbito al corpo 2. Si noti che il calore assorbito può essere sia positivo che negativo; infatti se uno dei corpi perde energia l’altro la deve guadagnare.



È *più freddo* il corpo che guadagna energia assorbendo una quantità positiva di calore e *più caldo* il corpo che perde energia assorbendo una quantità negativa di calore (cioè che cede calore).

La caratteristica del sistema che varia quando un sistema assorbe o cede calore è la sua temperatura T ; questo parametro è una caratteristica di tutti i sistemi in equilibrio termico.



Se

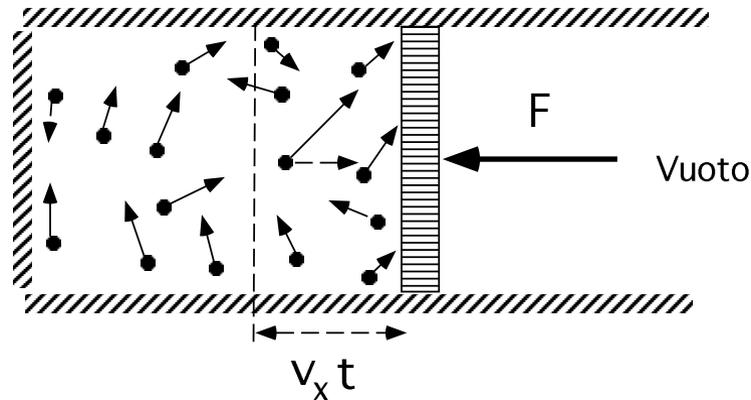
$$T_1 = T_2 \quad (3)$$

due sistemi in contatto termico sono in equilibrio e non c'è scambio di energia tra di loro. Se

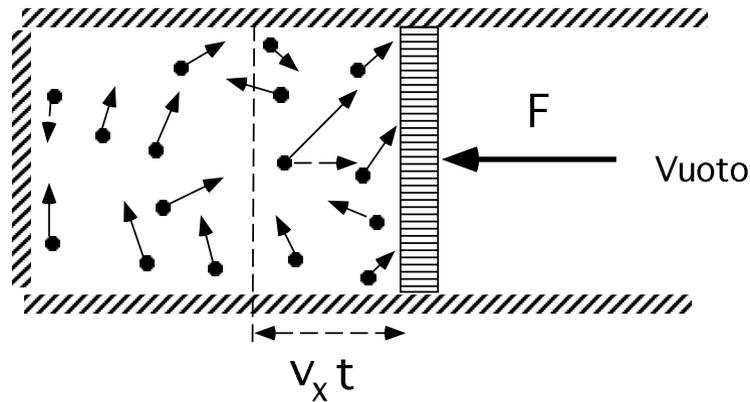
$$T_1 > T_2$$

i due sistemi non sono in equilibrio e si scambiano energia fin tanto che la condizione 3 di equilibrio non è raggiunta.

Temperatura ed Energia cinetica



Consideriamo un gas in un cilindro, all'estremità della quale c'è un pistone che può essere spostato. Il volume del cilindro è V' . Gli atomi si muovono dentro il cilindro con varie velocità e urtano il pistone. Supponiamo che all'esterno del pistone ci sia il vuoto. Se il pistone fosse libero di scorrere nel cilindro, ogni volta che viene urtato da un atomo, acquisterebbe un po' di quantità di moto e verrebbe gradualmente spinto fuori.



Per tenerlo fermo dobbiamo quindi applicare una forza F . Un modo di esprimere la forza è di parlare di forza per unità di area, cioè di pressione: se A è l'area del pistone, allora la pressione interna del gas è

$$p = \frac{F}{A}$$

Poichè il pistone riceve da ciascun urto una certa *quantità di moto al secondo*, per tenerlo fermo dobbiamo fornirgli la stessa quantità di

moto al secondo; la forza è proprio la quantità di moto al secondo che dobbiamo fornire,

$$\mathbf{F} = \frac{\Delta(m\mathbf{v})}{\Delta t}$$

Per calcolare la quantità di moto al secondo, prima calcoliamo la quantità di moto trasmessa al pistone da un atomo in un urto col pistone, e poi la moltiplichiamo per il numero di collisioni per secondo degli atomi contro la parete del pistone. Quindi

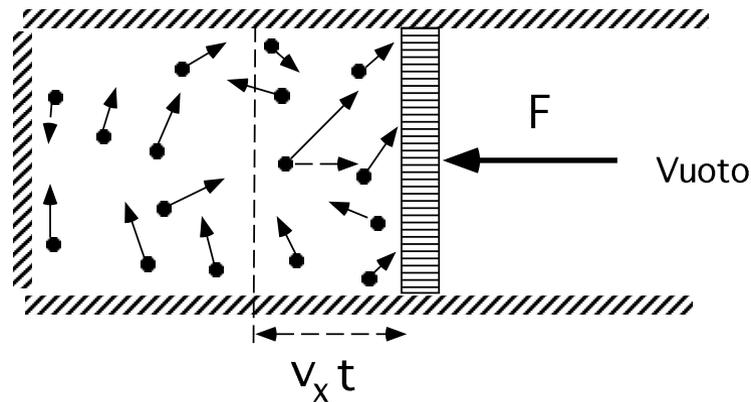
$$F = [\text{quantità di moto trasmessa da un atomo al pistone}] \times [\text{numero di collisioni al secondo}]$$

Per fare questo calcolo assumiamo che il pistone sia un *riflettore* perfetto per gli atomi.

Se m è la massa di un atomo, \mathbf{v} la sua velocità, e v_x è la componente x di \mathbf{v} , allora mv_x è la componente x della quantità di moto entrante. Ma abbiamo anche una uguale componente di quantità di moto uscente. Quindi

$$\begin{aligned} & \text{[quantità di moto trasmessa} \\ & \text{da un atomo al pistone]} = 2mv_x \end{aligned}$$

Adesso abbiamo bisogno del numero di collisioni che gli atomi fanno al secondo, o in una certa quantità di tempo t . Questo numero è pari al numero di atomi che colpiscono il pistone nel tempo t . Per determinare questo numero supponiamo che ci siano N atomi nel volume V , e sia N/V il numero di atomi per unità di volume.



Per determinare numero di collisioni che gli atomi fanno al secondo, notiamo che dato un certo tempo t , se una particella ha una certa velocità verso il pistone, lo colpirà durante il tempo t , a patto che sia abbastanza vicina. Se è troppo lontana, si avvicinerà al pistone senza colpirlo. Soltanto quelle molecole che sono dentro una distanza $v_x t$ dal pistone potranno colpire il pistone nel tempo t . Perciò il numero di collisioni nel tempo t è uguale al numero di atomi che sono in una regione entro distanza $v_x t$, e poichè l'area del pistone è A , il volume

di questa regione è $v_x t A$, e quindi il numero di atomi che colpiscono il pistone nel tempo t è

$$\frac{N}{V} v_x t A.$$

In conclusione,

$$[\text{numero di collisioni al secondo}] = \frac{N}{V} v_x A$$

da cui la forza,

$$F = \frac{N}{V} v_x A 2m v_x$$

e la pressione

$$p = 2 \frac{N}{V} m v_x^2$$

La formula per la pressione a cui siamo arrivati è un po' difettosa e va opportunamente ritoccata.

Le molecole non hanno tutte la stessa velocità e non si muovono nella stessa direzione, i valori v_x^2 sono differenti per ogni molecola. Per tenere conto di questo sostituiamo v_x^2 con il quadrato di v_x mediato su tutte le molecole,

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N v_{xi}^2.$$

Inoltre di tutti gli atomi solo metà sono diretti verso il pistone; l'altra metà è diretta dalla parte opposta, e $\langle v_x^2 \rangle$ è la media sia sui valori *negativi* di v_x , sia su quelli positivi. La media di v_x^2 per v_x positivo è uguale alla metà della media di v_x^2 per *tutti* i v_x . Tenuto conto di queste considerazioni la formula per la pressione diventa

$$p = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

Quando gli atomi rimbalzano sul pistone, è chiaro che non c'è niente di speciale nell "direzione x ", gli atomi possono muoversi sopra e sotto, di qui e di là . Quindi,

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle,$$

da cui

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

Questa espressione ha il vantaggio che non dobbiamo preoccuparci di una particolare direzione, e così riscriviamo la formula per la pressione

$$p = \frac{2N}{3V} \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

dove abbiamo messo in evidenza l'energia cinetica media del moto del centro di massa della molecola,

$$\bar{\epsilon}_{\text{cin}} = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

Abbiamo trovato quindi che tra la pressione e il volume del gas e l'energia cinetica media del centro di massa delle molecole che lo compongono deve valere la relazione

$$pV = \frac{2}{3}N\bar{\epsilon}_{\text{cin}} \quad (4)$$

Questa relazione si applica a “gas ideali” cioè gas sufficientemente rarefatti e a temperatura abbastanza alta da poter trascurare l'interazione tra le molecole del gas.

Gas “ideali” particolarmente semplici sono i gas mono-atomici, quali l'elio, o qualunque altro gas, come il vapore di mercurio, o il vapore di potassio, in cui tutte le molecole sono atomi singoli. Se assumiamo che il movimento interno degli atomi possa essere trascurato, l'energia cinetica del centro di massa è tutta l'energia che c'è. Così per un *gas monoatomico ideale* l'energia interna totale U è uguale al numero di atomi per l'energia cinetica media di ciascuno,

$$U = N\bar{\epsilon}_{\text{cin}}.$$

Arriviamo così all'equazione

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (5)$$

che esprime l'energia interna di un gas monoatomico ideale in termine delle grandezze macroscopiche pressione e volume.

Se confrontiamo la (4) con la legge dei gas (1) otteniamo

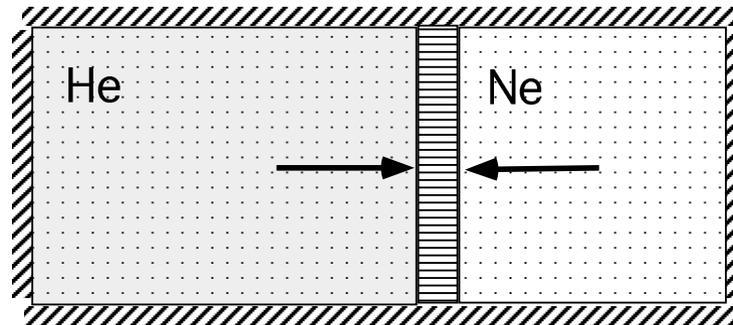
$$\bar{\epsilon}_{\text{cin}} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_0} T \quad (6)$$

La costante

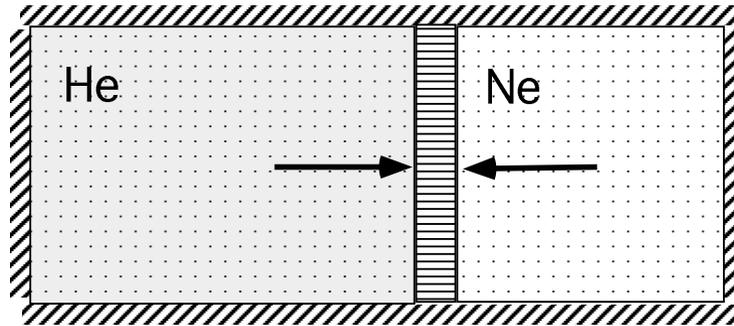
$$k = \frac{R}{N_0} = 1,38 \times 10^{-23} \text{joule} / K$$

è detta costante di Boltzmann. L'equazione (6) è un'equazione molto importante; per quanto le nostre considerazioni sia siano limitate al gas ideale, essa vale per tutti i sistemi fisici e fornisce un'interpretazione microscopica fondamentale della temperatura.

Equilibrio termodinamico

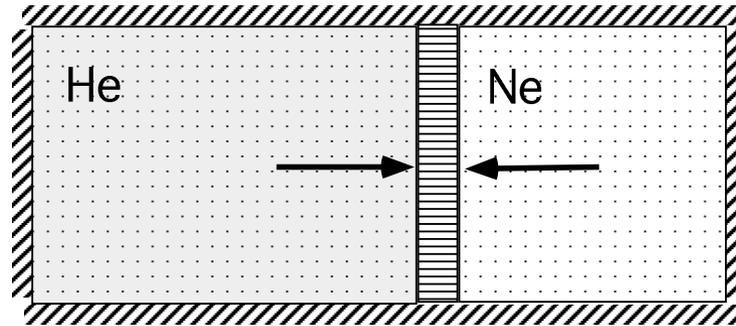


Due gas, ad esempio, elio e neon, contenuti in un cilindro chiuso ad entrambe le estremità, sono separati l'uno dall'altro da un pistone interno. Le pareti del cilindro e del pistone sono rigide e impermeabili alla materia; inoltre le pareti del cilindro sono adiabatiche. Inizialmente la posizione del pistone è fissata fermamente e le pressioni e le temperature dei gas sono diverse. Se lasciamo libero il pistone di muoversi, e assumiamo che il pistone sia in grado di scorrere senza attrito, esso si sposterà verso una posizione di equilibrio in cui le pressioni e le temperature dei due gas sono uguali.



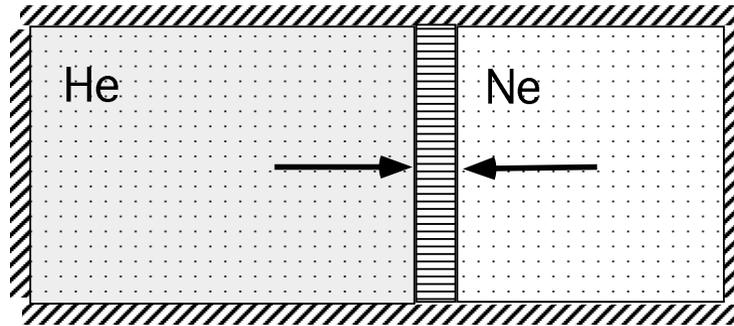
Nella parte sinistra del cilindro ci sono N_1 atomi di massa m_1 , che occupano inizialmente un volume V_1' ; nella parte destra, N_2 atomi di massa m_2 , che occupano inizialmente un volume V_2' . L'elio e il neon sono monoatomici, e, con buona approssimazione, ideali, e quindi vale l'equazione (5). Il sistema composto 1+2 è isolato, e quindi l'energia interna totale U è costante,

$$U = U_1' + U_2'.$$



Quando lasciamo libero il pistone di scorrere senza attrito, gli urti degli atomi dal lato destro sono tali da muovere il pistone verso sinistra e comprimere l'altro gas fino a che si forma una pressione che spinge il pistone indietro, e il pistone continuerà a spostarsi avanti e indietro fino a che gradualmente verrà a fermarsi in un posto dove le pressioni sono uguali da entrambe le parti,

$$p_1 = \frac{2U_1}{3V_1} = p_2 = \frac{2U_2}{3V_2} \quad (7)$$



I volumi finali occupati dai due sistemi V_1'' e V_2'' , così come i valori finali di energia U_1'' , U_2'' devono soddisfare l'equazione (7), e i vincoli di volume totale costante

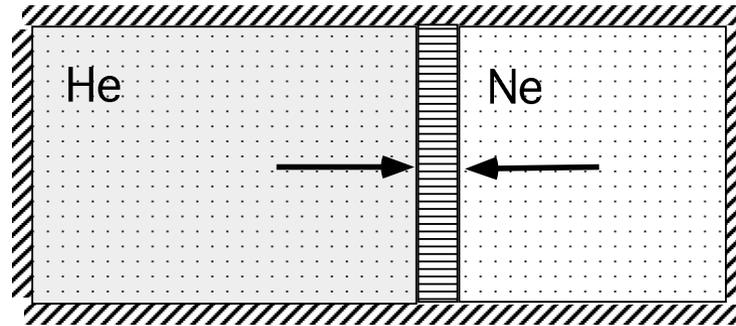
$$V_1'' + V_2'' = V_1' + V_2'$$

e di conservazione dell'energia totale,

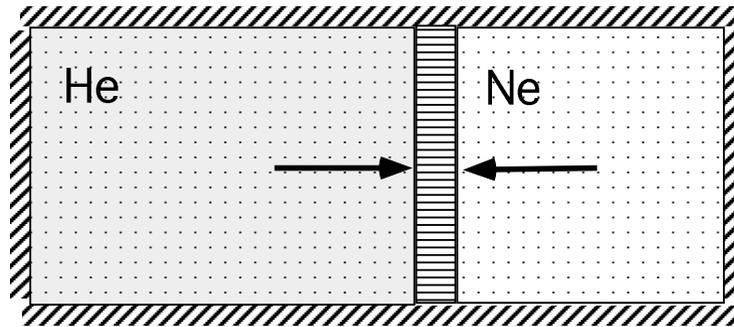
$$U_1'' + U_2'' = U_1' + U_2'.$$

L'equazione (7) stabilisce che si ha *equilibrio meccanico* quando le energie interne *per unità di volume* sono uguali,

$$\frac{N_1}{V_1} \left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \frac{N_2}{V_2} \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle \quad (8)$$



Tuttavia, la condizione di equilibrio meccanico non è la sola condizione nel lungo periodo. Se aspettiamo un tempo sufficientemente lungo vedremo che si realizza l'equilibrio termodinamico completo che corrisponde a pressioni uguali e a *temperature uguali*. In natura le pareti perfettamente adiabatiche non esistono: quando c'è una differenza di temperatura, questa differenza tende nel corso del tempo a scomparire. È solo questione di aspettare un tempo abbastanza lungo (quel che chiediamo ad una buona parete adiabatica "reale" è proprio questo: che non faccia fluire il calore troppo rapidamente).



Nella condizione di equilibrio termodinamico completo vale una condizione più forte della (8): sia i numeri di molecole per unità di volume, che le energie cinetiche molecolari medie sono uguali,

$$\left\langle \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_2 v_2^2 \right\rangle \quad (9)$$

Per farci un'idea del perchè si realizzi questa condizione, supponiamo che a sinistra la pressione sia dovuta ad una densità molto alta, ma una velocità molto bassa: con N/V molto grande e v molto piccolo possiamo ottenere la stessa pressione dovuta ad un N/V piccolo e un v grande. Può essere *stabile* questa condizione?

Su scala macroscopica il pistone ci appare immobile, ma a livello microscopico si muove costantemente in maniera irregolare perchè gli urti degli atomi non sono assolutamente uniformi. Se gli atomi a sinistra si muovono lentamente e sono molto impacchettati, e quelli di destra si muovono velocemente e sono poco impacchettati il pistone riceverà un grande impulso da destra e sarà spinto contro gli atomi a sinistra a cui trasferirà energia cinetica, aumentandone quindi la velocità. Così come risultato delle collisioni il pistone dà energia agli altri atomi, e questi si muovono più velocemente fino a che bilanciano l'agitazione che il pistone gli ha comunicato. Il sistema tende a raggiungere uno stato di equilibrio in cui il pistone si muove con una velocità quadratica media che prende energia dagli atomi allo stesso tasso con cui la cede ad essi. Il pistone tende quindi a raggiungere uno stato in cui la sua energia cinetica media non varia nel corso del tempo, e gli atomi dei due gas tendono ad aggiustare le loro velocità fino a che il tasso con cui cercano di riversare energia uno nell'altro attraverso il pistone diventa uguale.

Quanto abbiamo appena detto è un'argomentazione euristica che giustifica la condizione (9). La dimostrazione matematica della (9) è non banale ed è un importante teorema di meccanica statistica (teorema di equipartizione di Boltzmann). In conclusione (teorema di meccanica statistica che vale in generale, non solo per i gas ideali): L'energia cinetica molecolare media può quindi essere usata

Quando due sistemi che hanno energie cinetiche medie molecolari diverse vengono posti in contatto termico, gli urti tra le molecole dei due sistemi tendono a produrre uno stato finale di equilibrio termico in cui le energie cinetiche medie delle molecole dei due sistemi (e delle molecole della parete conduttrice che li separa) sono uguali,

$$\bar{\epsilon}_{cin 1} = \bar{\epsilon}_{cin 2} \quad (10)$$

come parametro termometrico “universale”; meglio ancora, potremmo chiamare l'energia cinetica media stessa “temperatura”.

Sfortunatamente, la scala di temperatura è stata scelta dal comitato internazionale in modo differente, così invece di chiamare *temperatura assoluta* direttamente l'energia cinetica media, usiamo un fattore di conversione costante tra l'energia cinetica media del centro di massa di una molecola e il grado Kelvin di temperatura assoluta,

$$\bar{\epsilon}_{\text{cin}} = \frac{3}{2}kT,$$

dove

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{joule} / K .$$

Questo valore di k corrisponde alla scala di temperatura così definita

$$T = 273,16 \frac{\bar{\epsilon}_{\text{cin}}}{\bar{\epsilon}_{\text{cin}0}}$$

dove $\bar{\epsilon}_{\text{cin}0}$ e $\bar{\epsilon}_{\text{cin}}$ sono rispettivamente le energie cinetiche medie delle molecole del termometro al punto triplo dell'acqua, e nello stato di equilibrio a cui è associata la temperatura T . Tutti i termometri che utilizzano $\bar{\epsilon}_{\text{cin}}$ come parametro termometrico danno gli stessi valori numerici di temperatura.