

Entropia e irreversibilità

Giovanni Gallavotti

Fisica, INFN, Roma e Accademia dei Lincei

Soggetto: L'entropia e l'irreversibilità, ieri e oggi

1. Irreversibilità classica

Le leggi di NEWTON sono *reversibili*: nel senso che ad un moto di un sistema arbitrario che fra gli istanti t_A e t_B evolve da uno stato A ad uno B ne corrisponde un'altro possibile il quale procede a ritroso e ogni componente del sistema viene ad avere al tempo $t_B + t$ la posizione che aveva acquisito al tempo $t_B - t$ e velocità opposta di modo che tutte le posizioni ritornano ad occupare le posizioni dello stato A (con velocità opposte). E sono anche *ricorrenti*: è altresì possibile, nei sistemi confinati spazialmente, che l'evoluzione da A continui, dopo aver raggiunto B , per ritornare arbitrariamente vicino allo stato A (incluse le velocità).

Così un pendolo lasciato partire da una posizione iniziale A oscilla sempre più piano fino a fermarsi nella posizione di equilibrio, o una biglia che cade da un tavolo rimbalzando fino a fermarsi o una cellula che si sviluppa per divenire un fiore o la Luna che, generata dalla collisione fra la Terra e un altro pianeta, si allontana inesorabilmente potrebbero tornare indietro apparentemente allo stato iniziale, senza violare le leggi del moto.

Si sostiene, quindi, che un fisico pretenderebbe che se invece si osservasse una successione di eventi "opposti", in cui il pendolo si pone spontaneamente in moto dalla quiete B allo stato A ecc. (fino alla ricomposizione della Terra primordiale dell'ultimo esempio) il fenomeno non contraddirebbe le leggi della Fisica.

La evidente assurdità della reversibilità appena descritta ha generato e continua a generare discussioni e polemiche in cui, talvolta, si giunge perfino a ritenere necessaria una modifica delle leggi di Newton o delle successive teorie più raffinate del moto, quale la Meccanica Quantica.

In realtà nella Fisica l'analisi della questione ha generato uno dei più felici esempi di un'analisi teorica e filosofica sui fenomeni naturali, e con conseguenze di natura applicativa di grandissima portata.

Anzitutto è essenziale notare che perché l'osservazione di uno dei fenomeni apparentemente assurdi menzionati sia logicamente una contraddizione con le leggi di NEWTON è necessario che il sistema in esame sia costituito da un numero finito di componenti elementari, quali le molecole della biglia, e che essi siano completamente isolati dal resto dell'Universo.

Ci si rende subito, dunque, conto che una semplice via di uscita dal “paradosso” potrebbe essere dire che è impossibile isolare dal resto dell’Universo una sua parte: quello che avviene sulla nostra vicina *Alpha Centauri* o fra le lontane e *vaghe stelle dell’Orsa*, o fuori dai muri dell’Accademia, non può mai essere ignorato.

2. Fisica e Metafisica

Credo che la semplice spiegazione ora delineata sia insoddisfacente e tale è stata considerata da molti. Non basta indicare che una teoria non tiene conto di un certo fenomeno o dettaglio per ritenere di aver compreso il perché preveda fenomeni paradossali e *quindi* per rigettarla come teoria errata o almeno necessitante di ulteriori principi. In Fisica si cerca sempre di trovare spiegazioni quantitative, e quindi verificabili oggettivamente “provando e riprovando” (*Paradiso* 3 : 3).

E allora se la inconfutabile esistenza di fenomeni irreversibili è riconducibile all’infinita estensione dell’Universo si deve far vedere che se non ci fossero stelle, o altro, al di là dell’Orsa Maggiore o semplicemente oggetti fuori dal laboratorio in cui si esegue l’esperienza, la biglia caduta in terra si potrebbe rialzare da sola e si deve stimare quanto tempo occorrerebbe per essere ragionevolmente certi di osservare una simile meraviglia.

GALILEO rifiutò di dar ragione delle maree a mezzo dell’influenza della Luna e criticò per questo addirittura KEPLERO, [1, p.291]:

“Ma tra tutti gli uomini grandi che sopra tal mirabile effetto di natura hanno filosofato, più mi meraviglio del Keplero che di altri, il quale, d’ingegno libero e acuto e che aveva in mano i moti attribuiti alla Terra, abbia poi dato orecchio ed assenso a predomini della Luna sopra l’acqua, ed a proprietà occulte, e simili fanciullezze”.

E dal suo punto di vista aveva ragione perché non avendo evidenza alcuna dei campi di forza generati da masse (di materia o elettricità) gli pareva di rinunciare alla comprensione di un fenomeno invocando influssi degli astri per spiegare le maree.¹ Così pervenne alla sua teoria delle maree, a torto vilipesa, che rimase però solo in forma qualitativa e così non si accorse che le maree previste erano non compatibili con le osservazioni (non se ne accorsero in molti fino ai nostri giorni).

Se la irreversibilità è dovuta alla complessità di moti non percepibili

¹Non sembra che avesse letto l’*Astronomia Nova* in cui Keplero aveva supposto una legge di influenza del Sole sugli stri erranti sulla quale aveva fondato la sua scoperta della seconda legge del moto centrale, [2, 3].

dai nostri sensi o strumenti, deve essere comprensibile senza ricorrere a nozioni metafisiche quali l'infinità dell'Universo, ossia nell'ambito modesto e ristretto di un laboratorio o di piccolo contenitore in esso, nel quale ha luogo un esperimento.

La questione venne posta in questi termini intorno alla metà dell'1800: era allora da poco emersa con forza la teoria atomica della materia (con i lavori di DALTON (1805) e AVOGADRO) (1811), [4, 5], e CLAUSIUS stesso aveva formulato il Secondo Principio della Termodinamica.

Fino ad allora il calore era considerato come un'entità alquanto misteriosa e definita solo a mezzo degli strumenti ideati e realizzati per misurarne le quantità trasferite da un corpo ad un altro (calorimetri) e aveva permesso di riconoscere la possibilità di trasformarlo in lavoro meccanico secondo un rapporto fisso (era il Primo Principio delle Termodinamica di MAYER e JOULE). E qui CLAUSIUS, (1850), suppose come "legge di natura", [6, p.45, footnote],

"È Impossibile trasferire, come unico risultato di una trasformazione ciclica, quantità di calore da un corpo a temperatura più bassa ad uno a temperatura più alta".

Concettualmente fu questa un'importante novità perché fino ad allora si era ritenuto che la temperatura, anch'essa definita empiricamente dalle prescrizioni di uso degli strumenti che la misurano (cioè i termometri), fosse una grandezza analoga all'altezza e il calore fosse analogo alla energia potenziale: ossia fosse una quantità di un'energia che poteva essere trasformata in lavoro meccanico in quantità dipendente dalle temperature iniziali e finali dei corpi fra i quali viene scambiata e proporzionale alle variazioni di temperatura (ridefinendola opportunamente) come una massa può fornire lavoro meccanico variando la sua altezza rispetto alla superficie sottostante, [6, p.43].

Combinando il postulato sul trasferimento di calore da un corpo più freddo a uno più caldo e la teoria delle macchine termiche di CARNOT, [7], CLAUSIUS dedusse che ad ogni stato di equilibrio di un sistema è possibile associare una grandezza fisica che chiamò *entropia*, [6, p.357]. Una grandezza, forse la prima, che sia stata introdotta sulla base di un ragionamento e non sia invece stata definita dallo strumento che ne misura la quantità: ossia non fu definita tramite un "*entropimetro*", bensì come una grandezza la cui esistenza discese da considerazioni che diremmo filosofiche: tali si devono considerare i teoremi di CARNOT sul "fuoco" (o "calorico") e CLAUSIUS sul calore, che nulla hanno di tecnico e sono formulabili come logiche conseguenze

delle ipotesi.²

Il significato etimologico della parola: $\tau\rho\omicron\pi\acute{\eta}$ è un termine usato per significare una trasformazione o un cambiamento.³

E poco dopo CLAUSIUS, convinto sostenitore della teoria atomica della materia, propose di interpretare il calore come una forma non percepibile di moto degli atomi (“*la specie di moto che chiamiamo calore*”), [8], e l’entropia, o meglio la differenza di entropia fra due stati di equilibrio, come indicatrice della possibilità o meno di poter riportare un sistema *isolato termicamente* (“adiabaticamente”) che ha subito una trasformazione da uno stato A ad uno B indietro di nuovo ad A adiabaticamente e senza che siano avvenuti cambiamenti esterni. Se l’entropia dello stato A , $S(A)$, è diversa da quella $S(B)$ dello stato B questo è impossibile.

3. Irreversibilità

L’esistenza della funzione di stato entropia ha conseguenze tecniche importanti in quanto stabilisce alcune semplici relazioni, fra grandezze termodinamiche, con *validità universale*, ossia indipendente dalle particolarità del sistema in esame, sia questo ossigeno, azoto, ferro o altro: e precisamente, nel caso di sostanze semplici, al variare di energia e volume le corrispondenti variazioni di pressione temperatura sono tali che variando l’energia U di ∂U , mantenendo costante il volume V , oppure variando il volume di ∂V , mantenendo costante l’energia, le corrispondenti variazioni delle grandezze $\frac{p}{T}$ e $\frac{1}{T}$ (p = pressione, T = temperatura), che denotiamo $\partial\frac{p}{T}$ e di $\partial\frac{1}{T}$, sono collegate dalle relazioni di reciprocità:

$$\left(\frac{\partial 1/T}{\partial V}\right)_{U=const} \equiv \left(\frac{\partial p/T}{\partial U}\right)_{V=const}$$

Ed è ben chiaro che questa relazione è *universale: coinvolge quantità misurabili* definibili senza che si abbia un modello più dettagliato della costituzione del sistema in studio; le conseguenze sono ben note e fondamentali, [9].

²Naturalmente, *a posteriori* e ovviamente come tutte le grandezze fisiche, l’entropia si può misurare tramite apparecchi di misura (di solito ottenuti combinando l’uso di un termometro e di un calorimetro).

³Dapprima chiamata “contenuto di trasformazione” intesa come quantitativa conservata (in trasformazioni reversibili) e misurata dalla somma delle quantità dQ/T che ogni parte del sistema cede ad altre parti a temperatura T : e quindi in un ciclo reversibile tale contenuto resta invariato. Successivamente CLAUSIUS scrive: *I propose to call the magnitude S the entropy of the body, from the Greek word $\tau\rho\omicron\pi\acute{\eta}$, transformation. I have intentionally formed the word entropy so as to be as similar as possible to the word energy; for the two magnitudes to be denoted by these words are so nearly allied in their physical meanings, that a certain similarity in designation appears desirable*, [6, p.357].

Certo rimane insoddisfacente per chi cerca di capire le proprietà della materia su basi puramente meccaniche. Specialmente se i modelli meccanici concepibili, o fino ad ora concepiti, sono intrinsecamente tali da generare moti reversibili. E subito BOLTZMANN (1866) e poi CLAUSIUS (1871), [10, 11] si posero il problema di trovare il significato meccanico della funzione entropia, e quindi dell'irreversibilità, a partire dalla meccanica newtoniana.⁴

Sia BOLTZMANN che CLAUSIUS cercano di dedurre il “teorema fondamentale del calore”, ossia l'esistenza dell'entropia e la sua definizione in termini di modelli microscopici dal principio d'azione, ossia in definitiva dalle leggi di NEWTON. L'ipotesi di base può sembrare curiosa: *si suppone che i moti siano tutti periodici. Ogni dato iniziale evolve ritornando dopo un tempo (assai lungo) allo stato di partenza.*

La curiosità sta nel fatto che gli autori menzionati derivano l'esistenza di una funzione di stato, che identificano con l'entropia, e quindi in definitiva deducono l'esistenza di trasformazioni irreversibili per un sistema solato proprio da un'ipotesi che implica *a priori* una forma di reversibilità, tale è invero la periodicità.

Immediatamente la contraddizione fu notata e divenne oggetto di animati dibattiti e contestazioni, specie dopo che nel 1872 BOLTZMANN dedusse l'equazione che porta il suo nome: la quale consente di definire una funzione della configurazione microscopica delle molecole che, almeno nei gas rarefatti isolati, non può che crescere o, eccezionalmente, restare costante.

La risposta di BOLTZMANN, [14, 15, p. 206] fu che, sì, lasciando evolvere un sistema perfettamente isolato questo sarebbe ritornato allo stato iniziale: ma il tempo necessario sarebbe inconcepibilmente enorme, stimato per un cm^3 di idrogeno in condizioni normali a $10^{10^{19}}$ secondi ovvero a $10^{10^{19}}$ età dell'Universo. È questo, cioè, un numero di unità di tempo talmente grande da misurare un tempo essenzialmente indipendente dalle unità di misura e per il quale non solo non esiste ma non è neppure concepibile uno strumento che lo misuri.

Tuttavia, sottolineò BOLTZMANN e con lui altri spiriti illuminati (Kelvin, [16]), le conseguenze tratte dalla ipotizzata periodicità del moto, quali la validità delle relazioni universali della Termodinamica, restano valide e verificabili senza attendere tempi così lunghi, ma addirittura in tempi osservabili nei nostri laboratori, perchè le grandezze fisiche hanno lo stesso valore indipendentemente dalla configurazione microscopica. E quindi mostrano in media esattamente lo stesso valore uguale al valore medio.

⁴In realtà MAXWELL aveva anche affrontato lo stesso problema in modo più pragmatico, già nel 1860 e poi nel 1866, [12, 13].

Dunque l'irreversibilità insita nelle Termodinamica non solo non è incompatibile con le leggi della Meccanica, ma ne è una conseguenza. Ma fu obiettato che, comunque, un moto periodico in cui ogni dato iniziale evolve assumendo successivamente tutti gli stati microscopici possibili è matematicamente impossibile. Ma su questo punto Boltzmann aveva già risposto: la sua concezione della realtà fu sempre quella di una realtà discreta: per lui era inconcepibile uno spazio-tempo continuo. Considerava il calcolo infinitesimale come un'approssimazione alle normali operazioni di somma e differenza.⁵

In uno spazio tempo discreto il numero \mathcal{N} degli stati possibili è finito (anche se enorme, come appunto valutato, ottimisticamente, nel caso del menzionato cm^3 di idrogeno) ed è perfettamente possibile che una evoluzione, pensata come una semplice *permutazione a un solo ciclo* degli stati possibili, percorra tutti gli stati per ritornare dopo \mathcal{N} unità di tempo allo stato di partenza. Poichè in tutti gli stati le osservabili di interesse per la termodinamica hanno lo stesso valore avverrà che rapidamente assumano il valore medio (determinato dai parametri controllo, quali temperatura e volume) che corrisponde allo stato macroscopico di equilibrio.

Questo non vuol dire che qualsiasi osservabile raggiunga il suo valore medio in un tempo breve: ad esempio la posizione media di una molecola *selezionata* in un gas contenuto in una stanza è di essere al centro: tuttavia non verrà trovata vicino ad esso che *molto di rado*, e perchè la sua posizione media si avvicini stabilmente ad esso occorrerà un tempo enorme e superiore alle possibilità di osservazione (ossia di sopravvivenza) da parte di un osservatore.

In definitiva la Termodinamica dell'equilibrio si può fondare su

- (1) concezione discreta dello spazio tempo
- (2) ipotesi che ogni stato microscopico evolva visitando successivamente gli altri: è l'*ipotesi ergodica*.⁶

L'ipotesi ergodica ci dice che i valori medi vanno calcolati attribuendo ad ogni punto C dello spazio delle fasi discreto lo stesso peso

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}} \sum_C F(C)$$

⁵Through the symbols manipulations of integral calculus, which have become common practice, one can temporarily forget the need to start from a finite number of elements, that is at the basis of the creation of the concept, but one cannot avoid it'; [14, p.55], [17, Sec.5.2].

⁶per l'etimologia c.f.r [17, Sec.1.9].

il che corrisponde ad eseguire la media semplicemente con la distribuzione uniforme sullo spazio delle fasi (accessibile una volta dati i parametri di controllo, come energia e volume).

L'equazione di BOLTZMANN diventa un'equazione che descrive l'evoluzione verso il loro valore medio delle osservabili termodinamiche: prevedendo che venga raggiunto su una rapida scala di tempo: ma non tiene conto di quello che avviene su scale di tempo molto più lunghe sulle quali si manifestano i fenomeni di ricorrenza. Alle obiezioni (ancor'oggi diffuse) oltre a rinviare allo studio di BOLTZMANN si può far riferimento a TOMMASO D'AQUINO, a proposito dell'aristotelica immutabilità dei cieli [18, l.1, lect. 7, n.6]:

*Qualcuno potrebbe quindi dire che, sebbene il cielo sia più naturalmente corruttibile, è tuttavia tanto stabile, che tutto il tempo di cui si possa avere memoria non è sufficiente ad ossevarne i mutamenti*⁷

che ben descrive la necessità di tener conto delle scale di tempo nell'analisi dei fenomeni.

4. Non equilibrio: l'ipotesi caotica

La questione naturale che, forse sorprendentemente, è stata posta solo molto recentemente è se sia possibile impostare una "Termodinamica del non equilibrio". Una teoria, cioè, fondata sulla dinamica microscopica, almeno per lo studio degli stati stazionari dei sistemi soggetti a forze non conservative e in contatto con "termostati", ossia in contatto con sistemi molto grandi le cui variazioni di temperatura possano essere trascurate.

Lo scopo è cercare relazioni *universali*, valide indipendentemente dal sistema considerato. Il miraggio è certo stato di definire una grandezza fisica, quale l'entropia e con proprietà simili, associata a stati stazionari.

È interessante che il problema, che si sarebbe potuto porre naturalmente già all'inizio del XX secolo, si è invece posto in modo chiaro solo quando è stato possibile eseguire su grande scala *simulazioni numeriche* su sistemi fuori equilibrio, ossia dagli anni '80.

L'importanza del problema è ora universalmente riconosciuta per la sua ubiquità nelle moderne nanotecnologie e nella biofisica: in tali campi si possono ormai eseguire misure riproducibili su sistemi microscopicamente molto grandi, e quindi tali da renderne possibile un loro trattamento statistico, ma abbastanza piccoli dal punto di vista macroscopico da rendere evidenti i fe-

⁷ *Posset igitur aliquis dicere quod, etsi caelum sit naturaliter corruptibile, est tamen tam diuturnum, quod totum tempus cuius memoria potest haberi, non sufficit ad deprehendam eius transmutationem.*

nomeni nuovi e sorprendenti che si manifestano in essi ma che in sistemi veramente macroscopici non potrebbero essere osservati per la loro rarità estrema che si confonde con l'impossibilità.

La ricerca di una generalizzazione dell'entropia a stati stazionari di non equilibrio ha generato molte ricerche: a mio parere infruttuose, perché a tutt'oggi non esiste una grandezza che sia riconosciuta come l'estensione ai fenomeni di non equilibrio dell'entropia del secondo principio della Termodinamica di equilibrio. Tuttavia l'applicazione della visione di BOLTZMANN riguardo ai problemi di equilibrio si è rivelata fertile.

Immaginando lo spazio tempo discreto e l'evoluzione temporale come il successivo divenire di uno stato microscopico C che si muta successivamente in altri stati appare ovvio (oggi) che la situazione non è molto diversa dal caso dei sistemi isolati: la differenza principale è che nei sistemi fuori equilibrio è sempre presente una dissipazione dell'energia, resa *indispensabile* dall'azione di forze non conservative che, immettendo energia nel sistema, ne causerebbero la crescita indefinita, e quindi la disgregazione, se non fossero presenti altre forze che estraggono continuamente l'energia immessa.

Così in una cellula che è in uno stato stazionario in un brodo nutriente avviene che l'energia acquisita per le sue funzioni venga dissipata nell'ambiente consentendo alla cellula di mantenersi in uno stato stazionario.

In una visione discreta dello spazio tempo la dissipazione ha una semplice interpretazione: l'evoluzione di uno stato microscopico non visita tutti gli stati possibili. E esistono molti stati che pur possibili come stati iniziali non ritornano più su se stessi neppure su tempi arbitrariamente lunghi. Sono *stati transienti*: tuttavia è chiaro che ogni moto che si svolge visitando un numero finito di stati possibili diventa necessariamente periodico. E allora le medie temporali $\langle F \rangle$ delle osservabili potranno essere calcolate attribuendo uguale peso a tutti gli stati del moto periodico, se unico: si dice che il sistema ammette un *attrattore* \mathcal{A} , appunto costituito dagli stati che si trovano sull'orbita del moto periodico

$$\langle F \rangle = \frac{1}{\mathcal{N}_{\mathcal{A}}} \sum_{C \in \mathcal{A}} F(C)$$

Dunque fuori equilibrio, come all'equilibrio, le ipotesi di Boltzmann restano

- (1) l'insieme degli stati microscopici possibili è finito
- (2) contiene un'unica orbita periodica \mathcal{A} (di nuovo è l'ipotesi ergodica)

Pertanto tutti i moti raggiungono (a condizioni esterne fissate) uno stato stazionario in cui non c'è preferenza fra gli stati microscopici dell'attrattore.

La difficoltà sta nella caratterizzazione dell'attrattore: invero non è più l'insieme di “tutti” gli stati microscopici possibili. E allora come determinarlo e procedere?

Uno spiraglio viene dalla teoria della turbolenza nei fluidi. Negli anni '70 RUELLE formulò la teoria degli “attrattori strani”, [19, 20]: trasposta al caso in esame significa sostituire l'ipotesi ergodica con l'*ipotesi caotica* (di COHEN e GG, [21]).

In tale ipotesi si immagina che gli stati microscopici possano essere raggruppati in “celle” E_1, \dots, E_n in modo che se uno stato microscopico C_0 evolve nel tempo in C_1, C_2, \dots trovandosi al tempo i nella cella E_{σ_i} . Allora si definisca $M_{\sigma\sigma'} = 1$ se almeno una configurazione $C \in E_\sigma$ evolve in una configurazione $E_{\sigma'}$ e $M_{\sigma\sigma'} = 0$ altrimenti: certamente la “storia” dell'evoluzione vista dalle celle E_1, \dots, E_n , ossia la successione $\sigma = (\dots\sigma_{-1}, \sigma_0, \sigma_1, \dots)$ dei nomi delle celle visitate ai vari tempi, è tale che $M_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} = 1$. L'ipotesi caotica è che sia “sempre” vera la proprietà

(a) viceversa se una successione di simboli σ_i è tale che $M_{\sigma_i, \sigma_{i+1}} = 1$ per tutti gli i allora esiste una configurazione microscopica C che ha per storia $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2, \dots$

(b) esiste un tempo t tale che date due celle E ed E' e un qualsiasi tempo $t' \geq t$ esiste in E una configurazione microscopica $C(t')$ che evolve nel tempo t' dato in una configurazione di E' .

Si possono dare semplici esempi di sistemi con questa proprietà, caratterizzati dall'estrema caoticità (in senso empirico) dei loro moti.

5. Le relazioni di fluttuazione

L'interesse dell'ipotesi è che consente di dedurre alcune proprietà universali: delle quali il primo esempio fu il *teorema di fluttuazione*.

Se si considera un sistema in uno stato stazionario fuori equilibrio e si definisce l'entropia che produce per unità di tempo come

$$\sigma = \sum_i \frac{Q_i}{k_B T_i}$$

ove Q_i è la quantità di calore che il sistema cede all' i -mo termostato con cui è in contatto e se σ_+ è il suo valore medio, idealmente relativo al lunghissimo tempo di ricorrenza, allora osservando tale quantità al variare del tempo si vede che fluttua attorno a σ_+ . Si può studiare quanto la sua media, su un tempo τ , durante il quale il sistema successivamente assume le configurazioni

C_1, C_2, \dots, C_τ , differisce dal suo valore medio ideale su un tempo infinito; ossia la quantità

$$p = \frac{1}{\tau} \sum_{j=1}^{\tau} \frac{(\sigma(C_j) - \sigma_+)}{\sigma_+};$$

allora le probabilità che su un tempo τ si osservi un valore di p rispetto a quella di osservare invece il valore $-p$ sono collegate dalla *relazione di fluttuazione*, (di COHEN e GG): asintoticamente per $\tau \rightarrow \infty$

$$\frac{\text{Probabilità}_\tau(p)}{\text{Probabilità}_\tau(-p)} = e^{\tau p \sigma_+}$$

universale e senza parametri liberi, se $\sigma_+ > 0$ e se il moto è reversibile (e vale l'ipotesi caotica), [21].

L'importanza sta nella assenza di ogni dettaglio sulla struttura del sistema che si studia. La deduzione della relazione è stata possibile perchè dalle simulazioni è risultato sempre più chiaro che la $\sigma = \sum_i \frac{Q_i}{k_B T_i}$, "entropia prodotta per unità di tempo", poteva essere interpretata microscopicamente in termini delle proprietà meccaniche del sistema: la formula microscopica è in ogni caso concreto (ossia nei modelli meccanici considerati nelle simulazioni) molto complessa e dipende da tutti i dettagli della dinamica; *ciononostante* pur complessa può essere studiata in ipotesi generali e condurre a risultati quali le relazioni di fluttuazione.

Si noti che si è definita la nozione di entropia prodotta da un sistema in stato stazionario ma *non* quella di entropia del sistema.

La relazione di fluttuazione ha come conseguenza la possibilità di dare una misura quantitativa all'irreversibilità di uno stato stazionario fuori equilibrio.

Si consideri un intervallo di tempo $[-\frac{1}{2}\tau, \frac{1}{2}\tau]$, una funzione $t \rightarrow \varphi(t)$ e una osservabile $F(x)$ di data parità per inversione temporale ad esempio dispari nelle velocità: $F(x) = -F(Ix)$ se Ix è la configurazione con tutte le velocità cambiate di segno. Ci si domanda, osservando un moto $t \rightarrow x(t)$ del sistema con dato iniziale x scelto a caso, quale sia la probabilità che $|F(x(t)) - \varphi(t)| < \varepsilon$, ossia che F segua il profilo φ a meno di un errore ε prefissato *mentre* la corrispondente produzione di entropia è $\sigma_+ \pm \varepsilon$ allora, [22], se $\sigma_+ > 0$ e asintoticamente per $\tau \rightarrow \infty$,

$$\frac{\text{Probabilità}_\tau(|F(x(t)) - \varphi(t)| < \varepsilon | \sigma_+)}{\text{Probabilità}_\tau(|F(x(t)) + \varphi(-t)| < \varepsilon | -\sigma_+)} \underset{\tau \rightarrow \infty}{\sim} 1$$

ossia, qualunque sia il processo φ e l'osservabile F , il processo $\varphi(t)$ in presenza di tasso di produzione di entropia σ_+ si presenta con la stessa probabilità del processo “inverso” in presenza di produzione di entropia opposta.

Cioè “per osservare l'acqua risalire una cascata con uguale probabilità di vederla scendere *basta* porsi in uno stato in cui la produzione di entropia è $-\sigma_+$ ”.

In altre parole l'irreversibilità è controllata direttamente, quantitativamente, e in modo universale (ossia indipendente dal sistema che si studia e dal processo che si vorrebbe invertire) dal tasso di produzione di entropia, [23].

References

- [1] G. Galilei. *Opere*. Salani, Firenze, 1964.
- [2] J. Kepler. *Astronomia Nova*. reprint of the French translation, Blanchard, Paris, 1979.
- [3] G. Gallavotti. Quasi periodic motions from Hypparchus to Kolmogorov. *Rendiconti Accademia dei Lincei, Matematica e applicazioni*, 12:125–152, 168 e chao-dyn/9907004.
- [4] T. Thomson. *A system of chemistry, (V-th ed.)*. Baldwin et al, London, 1817.
- [5] A. Avogadro. Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons. *Journal de Physique, de Chimie et d'Histoire naturelle*, translated in lem.ch.unito.it/chemistry/essai.html, 73:58–76, 1811.
- [6] R. Clausius. *The mechanical Theory of Heat and applications to the steam engine*. John Van Voorst, (ed T. Archer Hirst), London, 1867.
- [7] S. Carnot. *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance*. Bachelier, reprint Gabay, 1990, Paris, 1824.
- [8] R. Clausius. The nature of the motion which we call heat. *Philosophical Magazine*, 14:108–127, 1857.
- [9] M. W. Zemansky. *Heat and thermodynamics*. McGraw-Hill, New-York, 1957.
- [10] L. Boltzmann. *Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie*, volume 1, p.9 of *Wissenschaftliche Abhandlungen*, ed. F. Hasenöhr. Chelsea, New York, 1968.
- [11] R. Clausius. Ueber die zurückführung des zweites hauptsatzes der mechanischen wärmetheorie und allgemeine mechanische prinzipien. *Annalen der Physik*, 142:433–461, 1871.

- [12] J.C. Maxwell. *Illustrations of the dynamical theory of gases*. In: The Scientific Papers of J.C. Maxwell, Cambridge University Press, Ed. W.D. Niven, Vol.1, Cambridge, 1964.
- [13] J.C. Maxwell. *On the dynamical theory of gases*. In: The Scientific Papers of J.C. Maxwell, Cambridge University Press, Ed. W.D. Niven, Vol.2, Cambridge, 1964.
- [14] L. Boltzmann. *Theoretical Physics and philosophical writings*, ed. B. Mc Guinness. Reidel, Dordrecht, 1974.
- [15] G. E. Uhlenbck. *An outline of Statistical Mechanics, in Fundamental problems in Statistical Mechanics, II*. ed. E.G.D. Cohen, North Holland, Amsterdam, 1968.
- [16] W. Thomson. The kinetic theory of dissipation of energy. *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 8:325–328, 1874.
- [17] G. Gallavotti. *Statistical Mechanics. A short treatise*. Springer Verlag, Berlin, 2000.
- [18] Tommaso d’Aquino. *In libros de caelo et mundo*. Corpus Thomisticum, Opera Omnia. www.corpusthomisticum.org, Pamplona, 2000.
- [19] D. Ruelle and F. Takens. On the nature of turbulence. *Communications in Mathematical Physics*, 20:167–192, 1971.
- [20] D. Ruelle. Measures describing a turbulent flow. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 357:1–9, 1980.
- [21] G. Gallavotti and E. G. D. Cohen. Dynamical ensembles in nonequilibrium statistical mechanics. *Physical Review Letters*, 74:2694–2697, 1995.
- [22] G. Gallavotti. Fluctuation patterns and conditional reversibility in nonequilibrium systems. *Annales de l’Institut H. Poincaré*, 70:429–443, 1999 and chaos-dyn/9703007.
- [23] G. Gallavotti. Irreversibility time scale. *Chaos*, 16:023130 (+7), 2006.