

MEMORIE SULLA
MECCANICA STATISTICA



ALBERT EINSTEIN

A CURA DI LUCA PELITI, SMRI (ITALY)
©LUCA PELITI 2017 PER LA TRADUZIONE

Indice

1	Teoria cinetica dell'equilibrio termico...	1
2	Una teoria dei fondamenti della termodinamica.	15
3	Sulla teoria generale molecolare del calore.	29
4	Emissione e trasformazione della luce.	37
5	Teoria dell'opalescenza...	51
6	Sulla teoria di Tetrode e Sackur per la costante dell'entropia.	69
7	Sulla teoria quantistica della radiazione.	79
8	Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico.	91
9	Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico. (Seconda memoria)	97

Teoria cinetica dell'equilibrio termico e del secondo principio della termodinamica.

Per quanto grandi siano state le conquiste della teoria cinetica del calore nel campo della teoria dei gas, la meccanica non è stata finora in grado di fornire un fondamento sufficiente alla teoria generale del calore, poiché non è stato ancora possibile derivare i postulati dell'equilibrio termico e il secondo principio usando esclusivamente le equazioni meccaniche e il calcolo delle probabilità, sebbene le teorie di MAXWELL e di BOLTZMANN siano giunte vicine a questo traguardo. È scopo del presente articolo colmare questa lacuna. Viene anche fornita qui una generalizzazione del secondo principio, che è importante per l'applicazione della termodinamica. Viene inoltre derivata l'espressione matematica dell'entropia dal punto di vista meccanico.

§ 1. Rappresentazione meccanica di un sistema fisico.

Consideriamo un sistema fisico arbitrario, rappresentabile mediante un sistema meccanico, il cui stato sia definito univocamente da molte coordinate p_1, \dots, p_n e dalle relative velocità

$$\frac{dp_1}{dt}, \dots, \frac{dp_n}{dt}.$$

La relativa energia è composta da due termini, l'energia potenziale V e la forza viva L . La prima è una funzione delle sole coordinate, la seconda una funzione quadratica delle

$$\frac{dp_v}{dt} = p'_v,$$

i cui coefficienti sono funzioni arbitrarie delle p . Si suppone inoltre che sulle masse del sistema agiscano delle forze esterne. Esse saranno derivabili da un potenziale V_α e rappresenteranno le condizioni esterne (gravità, azione di pareti fisse senza azione termica ecc.); il loro potenziale può contenere esplicitamente il tempo, tuttavia si suppone che la relativa derivata rispetto ad esso sia molto piccola. Si suppone che le altre forze non siano derivabili da un potenziale e cambino molto rapidamente. Esse debbono essere concepite come quelle forze che operano il trasferimento di calore. Se queste forze non agiscono, ma V_α dipende esplicitamente dal tempo, vuol dire che stiamo considerando un processo adiabatico.

Introdurremo inoltre come variabili di sistema, al posto delle velocità, delle funzioni lineari delle stesse, i momenti q_1, \dots, q_n , che sono definiti da n equazioni della forma

$$q_v = \frac{\partial L}{\partial p'_v},$$

dove L deve essere pensata come funzione delle p_1, \dots, p_n e delle p'_1, \dots, p'_n .

§ 2. Sulla distribuzione dei possibili stati per N sistemi adiabatici stazionari identici, con contenuto d'energia pressoché uguale.

Siano dati infiniti (N) sistemi dello stesso tipo, il cui contenuto d'energia è distribuito con continuità tra due valori \bar{E} e $\bar{E} + \delta\bar{E}$ molto vicini fra loro. Si suppone che non siano presenti forze esterne non derivabili da un potenziale e che V_α non dipenda esplicitamente dal tempo, così che il sistema è un sistema conservativo. Cerchiamo la distribuzione degli stati, che supponiamo essere stazionaria.

Facciamo la supposizione che oltre all'energia $E = L + V_\alpha + V_i$ o una funzione di questa grandezza, non ci sia per il singolo sistema nessuna funzione delle variabili di stato p e q che non varii col tempo; anche più oltre considereremo solo sistemi che soddisfano questa condizione. La nostra supposizione è equivalente all'ipotesi che la distribuzione degli stati dei nostri sistemi sia definita dal valore di E , e che si produca da sé da quei valori iniziali arbitrari delle variabili di stato che soddisfano la nostra condizione per il valore dell'energia. Vale a dire che se esistesse per il sistema una ulteriore condizione del tipo $\varphi(p_1, \dots, q_n) = \text{const.}$, che non possa essere messa nella forma $\varphi(E) = \text{const.}$, allora è evidente che sarebbe possibile fare in modo, tramite un'appropriata scelta delle condizioni iniziali, che φ assuma un valore prefissato arbitrario per ciascuno degli N sistemi. Però, poiché questi valori non cambiano col tempo, ne segue, per esempio, che la grandezza $\sum \varphi$, estesa a tutti i sistemi, potrebbe assumere un qualunque valore arbitrario pur in presenza di un valore fissato della E , tramite un'appropriata scelta delle condizioni iniziali. D'altra parte $\sum \varphi$ può essere valutata univocamente a partire dalla distribuzione degli stati, così che valori diversi di $\sum \varphi$ determinano diverse distribuzioni. Se ne desume quindi che l'esistenza di un tale secondo integrale φ ha necessariamente per conseguenza che

la distribuzione degli stati non è definita dalla sola E , ma deve anzi dipendere dallo stato iniziale dei sistemi.

Se adesso designiamo con g una regione infinitamente piccola di tutte le variabili di stato $p_1 \dots p_n, q_1, \dots q_n$, scelta in modo che $E(p_1, \dots q_n)$ si trovi fra \bar{E} e $\bar{E} + \delta\bar{E}$, quando le variabili di stato appartengono alla regione g , allora la distribuzione degli stati deve essere caratterizzata da un'equazione della forma seguente

$$dN = \psi(p_1, \dots q_n) \int_g dp_1 \dots dq_n,$$

dove dN rappresenta il numero di sistemi le cui variabili di stato appartengono alla regione g a un istante dato. L'equazione esprime la condizione che la distribuzione è stazionaria.

Scegliamo adesso una tale regione infinitamente piccola G . Il numero di sistemi le cui variabili di stato, a un determinato tempo $t = 0$, appartengono alla regione G , è allora

$$dN = \psi(P_1, \dots Q_n) \int_G dP_1 \dots dQ_n,$$

dove le lettere maiuscole stanno ad indicare l'appartenenza delle corrispondenti variabili al tempo $t = 0$.

Lasciamo adesso trascorrere il tempo arbitrario t . Se le variabili di stato di un sistema hanno i valori $P_1, \dots Q_n$ per $t = 0$, allora al tempo $t = t$ esse hanno i valori $p_1, \dots q_n$. I sistemi, le cui variabili di stato appartenevano alla regione G per $t = 0$, e solo essi, appartengono al tempo $t = t$ a una determinata regione g , così che vale anche la seguente equazione:

$$dN = \psi(p_1, \dots q_n) \int_g .$$

Per ciascun sistema di questo tipo vale però il teorema di LIOUVILLE, che ha per espressione

$$\int dP_1 \dots dQ_n = \int dp_1 \dots dq_n.$$

Dalle tre ultime equazioni segue

$$\psi(P_1, \dots Q_n) = \psi(p_1, \dots q_n).¹$$

ψ è quindi un invariante del sistema, che secondo quanto detto sopra deve avere la forma $\psi(p_1, \dots q_n) = \psi^*(E)$. Per tutti i sistemi considerati, però, $\psi^*(E)$ differisce infinitamente poco da $\psi^*(\bar{E}) = \text{const.}$, e la nostra equazione di stato ha la semplice espressione

$$dN = A \int_g dp_1 \dots dq_n,$$

dove A indica una grandezza indipendente da p e q .

¹Cf. L. BOLTZMANN, *Gastheorie*, II. Teil. § 32 e § 37.

§ 3. Sulla probabilità (stazionaria) degli stati di un sistema S , che è posto meccanicamente in contatto con un sistema Σ di energia infinitamente più grande.

Consideriamo di nuovo infiniti (N) sistemi meccanici, la cui energia giace fra due limiti infinitamente vicini \bar{E} e $\bar{E} + \delta\bar{E}$. Ciascuno di questi sistemi meccanici è inoltre la giustapposizione di un sistema S con variabili di stato p_1, \dots, q_n e di un sistema Σ con variabili di stato $\pi_1 \dots \chi_n$. L'espressione dell'energia totale di entrambi i sistemi sia tale che ogni termine dell'energia originato dall'interazione delle masse di un sottosistema su quelle dell'altro sottosistema sia trascurabile rispetto all'energia E del sottosistema S . Supponiamo inoltre che l'energia H del sistema Σ sia infinitamente grande rispetto ad E . Quindi si può porre, a meno di infinitesimi di ordine superiore:

$$E = H + E.$$

Scegliamo adesso una regione infinitesimamente piccola g in tutte le variabili di stato $p_1, \dots, q_n, \pi_1, \dots, \chi_n$, tale che E giaccia fra i valori costanti \bar{E} e $\bar{E} + \delta\bar{E}$. Il numero dN di sistemi le cui variabili di stato appartengono alla regione g è dunque, secondo il risultato del precedente paragrafo:

$$dN = A \int_g dp_1 \dots d\chi_n.$$

Osserviamo adesso che è possibile sostituire ad A una qualunque funzione continua dell'energia che assuma il valore A per $E = \bar{E}$. Nel far questo, il nostro risultato cambia infinitamente poco. Come questa funzione scegliamo $A' \cdot e^{-2hE}$, dove h rappresenta una costante per ora arbitraria, ma che dovremo precisare presto. Scriviamo così:

$$dN = A' \int_g e^{-2hE} dp_1 \dots d\chi_n.$$

Adesso domandiamoci: Quanti sistemi si trovano in stati in cui p_1 giace fra p_1 e $p_1 + dp_1$, p_2 rispettivamente fra p_2 e $p_2 + dp_2 \dots$, q_n fra q_n e $q_n + dq_n$, ma $\pi_1 \dots \chi_n$ assumono valori arbitrari, compatibili con le condizioni del nostro sistema? Se indichiamo questo numero con dN' , otteniamo:

$$dN' = A' e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n.$$

L'integrale si estende su quei valori delle variabili di stato per cui H giace tra E e $E + \delta\bar{E}$.^a Affermiamo adesso che il valore di h deve essere scelto in una e una sola maniera, in modo che l'integrale che appare nella nostra equazione sia indipendente da E .

L'integrale $\int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n$, per il quale possono essere definiti gli estremi d'integrazione tramite gli estremi \bar{E} e $E + \delta\bar{E}$, è in effetti, evidentemente, funzione solo di E , quando il

^aQui si suppone che E sia tale che $(H + E)$ giaccia fra \bar{E} e $\bar{E} + \delta\bar{E}$. [LP]

valore di $\delta\bar{E}$ sia fissato; denotiamolo con $\chi(E)$. Allora l'integrale che appare nell'espressione di dN' può essere scritto nella forma:

$$\chi(\bar{E} - E).^b$$

Poiché ora E è infinitamente piccolo rispetto a \bar{E} , questa espressione può essere scritta a meno di infinitesimi di ordine superiore nella forma:

$$\chi(\bar{E} - E) = \chi(\bar{E}) - E\chi'(\bar{E}).$$

La condizione necessaria e sufficiente perché questo integrale sia indipendente da E è quindi

$$\chi'(\bar{E}) = 0.$$

Però adesso si può porre

$$\chi(E) = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

dove $\omega(E) = \int d\pi_1 \dots d\chi_n$, con l'integrale esteso a tutti i valori delle variabili la cui funzione d'energia giace tra E e $E + \delta E$.

La condizione trovata per h assume quindi la forma:

$$e^{-2h\bar{E}} \cdot \omega(\bar{E}) \cdot \left\{ -2h + \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})} \right\} = 0,$$

ovvero

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})}.$$

C'è sempre uno ed un solo valore di h che soddisfa la condizione trovata. Poiché inoltre, come sarà mostrato nel prossimo paragrafo, $\omega(E)$ e $\omega'(E)$ sono sempre positive, anche h è sempre una grandezza positiva.

Se scegliamo h in questo modo, l'integrale si riduce a una quantità indipendente da E , così che otteniamo la seguente espressione del numero di sistemi le cui variabili $p_1 \dots q_n$ giacciono nei limiti considerati:

$$dN' = A'' e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dq_n.$$

Questa è quindi, con un altro significato di A'' , l'espressione della probabilità che le variabili di stato di un sistema messo in contatto con un sistema con un'energia infinitamente più grande si trovino entro limiti infinitamente vicini, quando lo stato è diventato stazionario.

§ 4. Prova che la grandezza h è positiva.

Sia $\varphi(x)$ una funzione omogenea di secondo grado delle variabili $x_1 \dots x_n$. Consideriamo la grandezza $z = \int dx_1 \dots dx_n$, dove gli estremi di integrazione possono essere determinati

^bNel testo appare E , ma dovrebbe essere \bar{E} . Ciò vale anche per l'equazione seguente. [LP]

dalla condizione che $\varphi(x)$ giaccia tra y e $y + \Delta$, dove Δ è una costante. Noi sosteniamo che z , che è funzione solo di y , aumenta sempre all'aumentare di y , quando $n > 2$,

Se introduciamo le nuove variabili $x_1 = \alpha x'_1 \dots x_n = \alpha x'_n$, dove $\alpha = \text{const.}$, si ha:

$$z = \alpha^n \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

Inoltre otteniamo $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$.

L'integrale così ottenuto si estende alla regione in cui $\varphi(x')$ è compreso fra $\varphi(x')$

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{e} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \frac{\Delta}{\alpha^2}.$$

Se inoltre Δ è infinitamente piccolo, cosa che supponiamo, otteniamo

$$z = \alpha^{n-2} \int dx'_1 \dots dx'_n.$$

Qui y' si trova fra gli estremi

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{e} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \Delta.$$

L'equazione precedente si può anche scrivere

$$z(y) = \alpha^{n-2} z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right).$$

Se scegliamo α positivo^c e $n > 2$, si ha allora sempre

$$\frac{z(y)}{z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right)} > 1,$$

che era ciò che si doveva dimostrare.

Utilizziamo questo risultato per provare che h è positivo.

Abbiamo trovato

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)},$$

dove

$$\omega(E) = \int dp_1 \dots dq_n,$$

e E sta tra E e $E + \delta\bar{E}$. Poiché $\omega(E)$ è per definizione necessariamente positivo, dobbiamo mostrare soltanto che $\omega'(E)$ è sempre positivo.

Scegliamo E_1 e E_2 tali che $E_2 > E_1$ e mostriamo che $\omega(E_2) > \omega(E_1)$ e scomponiamo $\omega(E_1)$ in infiniti termini della forma

$$d(\omega(E_1)) = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n.$$

^cDovrebbe essere $\alpha > 1$. [LP]

In questo integrale le p hanno valori definiti e tali che $V \leq E_1$. Gli estremi d'integrazione sono definiti in modo che L giace fra $E_1 - V$ e $E_1 + \delta\bar{E} - V$.

A ogni termine infinitamente piccolo di questa somma corrisponde in $\omega(E_2)$ un termine di valore

$$d[\omega(E_2)] = dp_1 \dots dp_n \int dq_1 \dots dq_n,$$

dove p e dp hanno gli stessi valori che in $d[\omega(E_1)]$, ma L giace fra gli estremi $E_2 - V$ e $E_2 + \delta\bar{E} - V$.

Quindi, secondo la proposizione dimostrata più sopra, si ha

$$d[\omega(E_2)] > d[\omega(E_1)].$$

Conseguentemente si ha

$$\sum d[\omega(E_2)] > \sum d[\omega(E_1)],$$

dove s'intende che \sum è da estendersi sopra tutte le regioni corrispondenti delle p .

Si ha però

$$\sum d[\omega(E_1)] = \omega(E_1),$$

dove il segno di somma viene esteso sopra tutte le p , per le quali

$$V \leq E_1.$$

Inoltre si ha

$$\sum d[\omega(E_2)] < \omega(E_2),^d$$

poiché la regione delle p definita dall'equazione

$$V \leq E_2$$

comprende completamente in sé la regione definita dall'equazione

$$V \leq E_1.$$

§ 5. Sull'equilibrio termico.

Scegliamo adesso un sistema S dalle proprietà ben determinate e denominiamolo termometro. Esso sarà in interazione meccanica con un sistema Σ , la cui energia è in paragone infinitamente più grande. Se lo stato dell'insieme è stazionario, allora lo stato del termometro è definito dall'equazione

$$dW = Ae^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

dove dW denota la probabilità che i valori delle variabili di stato del termometro si trovino fra gli estremi indicati. Quindi fra le costanti A e h sussiste la relazione

$$1 = A \cdot \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

^dOvviamente vuol dire $\sum d[\omega(E_1)] < \omega(E_2)$. [LP]

dove l'integrazione è estesa a tutti i valori possibili delle variabili di stato. Quindi la grandezza h determina completamente lo stato del termometro. Chiamiamo h la funzione temperatura, mentre osserviamo che secondo quanto abbiamo detto ogni grandezza osservabile H nel sistema S deve essere funzione solo di h , fin tanto che V_α rimane invariato, come abbiamo supposto. Ma la grandezza h dipende unicamente dallo stato del sistema Σ (§3), ed è quindi indipendente da come Σ è collegato termicamente con S . Ne segue direttamente la proposizione: Se un sistema Σ è collegato con due termometri infinitamente piccoli S e S' , allora a entrambi questi termometri spetta la stessa grandezza h . Se S e S' sono sistemi identici, allora ad essi spetta anche lo stesso valore della quantità osservabile H .

Introduciamo adesso solo termometri identici S e chiamiamo H la misura osservabile della temperatura. Abbiamo allora ottenuto la proposizione: La misura osservabile della temperatura H su S è indipendente dal modo in cui S e Σ sono collegati meccanicamente; la grandezza H determina h , e questa determina l'energia E del sistema Σ e questa il relativo stato secondo la nostra supposizione.

Da quanto abbiamo provato segue subito che due sistemi Σ_1 e Σ_2 in caso di accoppiamento meccanico non possono formare un sistema che si trovi in uno stato stazionario, se due termometri S collegati ad essi non possiedono uguale mistura della temperatura, o, il che è lo stesso, la stessa funzione temperatura. Poiché lo stato dei sistemi Σ_1 e Σ_2 è definito completamente dalle grandezze h_1 e h_2 o H_1 e H_2 , ne segue che l'equilibrio termico può essere unicamente determinato dalle condizioni $h_1 = h_2$ o $H_1 = H_2$.

Resta adesso da provare ulteriormente che due sistemi di uguale funzione temperatura (o uguale misura della temperatura) possono essere collegati meccanicamente a un unico sistema S di uguale funzione temperatura.

Siano due sistemi meccanici Σ_1 e Σ_2 fusi meccanicamente in un sistema, però in modo che i termini dell'energia che contengono variabili di stato di entrambi i sistemi siano infinitamente piccoli. Tanto Σ_1 che Σ_2 siano connessi con un termometro infinitamente piccolo S . I dati H_1 e H_2 di questi siano in ogni caso gli stessi a meno di infinitesimi, poiché essi si trovano solo in luoghi diversi dello stesso sistema che si trova in uno stato stazionario. Allo stesso modo sarà per le grandezze h_1 e h_2 . Pensiamo adesso di portare a zero in modo infinitamente lento i termini comuni dell'energia di entrambi i sistemi. In questo modo tanto le grandezze H e h , e anche le distribuzioni degli stati di entrambi i sistemi, vengono perturbate infinitamente poco, poiché esse sono determinate solo dall'energia. Quando la separazione meccanica di Σ_1 e Σ_2 è completata, continuano nondimeno a valere le relazioni

$$H_1 = H_2, \quad h_1 = h_2,$$

e la distribuzione degli stati è perturbata infinitamente poco. H_1 e h_1 sono però in relazione solo con Σ_1 , H_2 e h_2 sono con Σ_2 . Il nostro processo è fortemente reversibile, poiché esso è formato da una successione di stati stazionari. Otteniamo quindi la proposizione:

Due sistemi con la stessa funzione temperatura h possono fondersi in un unico sistema con funzione temperatura h in modo tale che la distribuzione degli stati venga cambiata infinitamente poco.

L'uguaglianza delle grandezze h è quindi la condizione necessaria e sufficiente per il collegamento stazionario (equilibrio termico) di due sistemi. Da questo segue immediatamente: Se i sistemi Σ_1 e Σ_2 e i sistemi Σ_1 e Σ_3 sono collegabili meccanicamente in modo stazionario (in equilibrio termico), allora lo sono anche Σ_2 e Σ_3 .

Voglio far notare qui che abbiamo utilizzato finora l'ipotesi che i nostri sistemi siano meccanici soltanto quando abbiamo applicato il teorema di LIOUVILLE e il principio dell'energia. Probabilmente i fondamenti della teoria del calore possono essere sviluppati anche per sistemi definiti in maniera molto più ampia. Non tenteremo però di farlo qui, ma ci limiteremo alle equazioni meccaniche. Non tratteremo qui l'importante questione di fino a che punto questa linea di pensiero possa essere svincolata dal quadro qui usato e generalizzata.

§ 6. Sul significato meccanico della grandezza h .²

La forza viva L di un sistema è una funzione omogenea quadratica delle grandezze q . Mediante una sostituzione lineare si possono sempre introdurre delle variabili r , così che la forza viva appaia nella forma

$$L = \frac{1}{2} (\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2)$$

e che

$$\int dq_1 \dots dq_n = \int dr_1 \dots dr_n,$$

quando si estende l'integrale su regioni corrispondenti infinitamente piccole. BOLTZMANN chiama le grandezze r momentoidi. La forza viva media espressa da un momentoide quando il sistema forma un sistema solo con un altro d'energia molto più grande, assume la forma:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot \frac{\alpha_v r_v^2}{2} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dr_1 \dots dr_n}{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot dp_1 \dots dp_n dr_1 \dots dr_n} = \frac{1}{4h} \cdot e$$

La forza viva media di tutti i momentoidi di un sistema è quindi la stessa ed è uguale a

$$\frac{1}{4h} = \frac{L}{n},$$

dove L indica la forza viva del sistema.

§ 7. Gas perfetti. Temperatura assoluta.

La teoria qui sviluppata contiene come caso particolare la distribuzione di MAXWELL degli stati in un gas perfetto. Infatti, se consideriamo come sistema S nel § 3 una molecola di

²Cf. L. BOLTZMANN, *Gastheorie*, II. Teil, §§33, 34, 42, 28*

^eL'esponente dovrebbe essere $-h[2V + \alpha_1 r_1^2 + \dots]$, ecc. Inoltre, nell'equazione seguente, L dovrebbe essere \bar{L} . [LP]

gas, e come sistema Σ la totalità delle altre, ne segue la seguente espressione per la probabilità che i valori delle variabili $p_1 \dots q_n$ di S appartengano a una regione infinitesimamente piccola rispetto a tutte le variabili:

$$dW = A e^{-2hE} \int_g dp_1 \dots dq_n.$$

Si riconosce anche dall'espressione della grandezza h che abbiamo trovato nel § 3, che essa sarebbe la stessa per una molecola di gas di tipo diverso che compaiono nel sistema, a meno di infinitesimi, poiché i sistemi Σ che determinano h per entrambe le molecole sono identici a meno di infinitesimi. Abbiamo quindi dimostrato la distribuzione generalizzata degli stati di MAXWELL. —

Ne segue inoltre immediatamente che la forza viva media del moto del centro di massa di una molecola di gas che appare in un sistema S ha valore $3/4h$, poiché essa comprende tre momentoidi. Ora la teoria cinetica dei gas insegna che questa grandezza è proporzionale alla pressione esercitata dal gas a volume costante. Se per definizione consideriamo questa quantità come proporzionale alla temperatura assoluta, otteniamo una relazione della forma

$$\frac{1}{4h} = \kappa \cdot T = \frac{1}{2} \frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

dove κ denota una costante universale, e ω la funzione introdotta nel § 3.

§ 8. Il secondo principio della termodinamica come conseguenza della teoria meccanica.

Consideriamo un dato sistema fisico S come un sistema meccanico con coordinate $p_1 \dots p_n$. Come relative variabili di stato introduciamo inoltre le grandezze

$$\frac{dp_1}{dt} = p'_1 \dots \frac{dp_n}{dt} = p'_n.$$

Siano $P_1 \dots P_n$ le forze esterne che tendono ad aumentare le coordinate del sistema. Sia V_i l'energia potenziale del sistema, L la sua forza viva, che è una funzione omogenea di secondo grado delle p'_v . Le equazioni del moto di LAGRANGE assumono per un tale sistema la forma

$$\frac{\partial(V_i - L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial p'_v} \right] - P_v = 0, \quad (v = 1, \dots, v = n).$$

Le forze esterne si distinguono in due tipi. Le prime, $P_v^{(1)}$, sono le forze che rappresentano i vincoli del sistema (pareti adiabatiche, gravità ecc.). Esse sono derivabili da un potenziale, funzione delle $p_1 \dots p_n$:

$$P_v^{(1)} = - \frac{\partial V_\alpha}{\partial p_v} \text{ f}$$

^fSarebbe necessario un segno (-) a secondo membro. [LP]

Poiché dobbiamo trattare dei processi che differiscono infinitesimamente poco da una successione di stati stazionari, dobbiamo anche supporre sì che V_α contengano esplicitamente il tempo, ma che le derivate parziali delle grandezze $\partial V_\alpha / \partial p_v$ rispetto al tempo siano infinitesimamente piccole.

Le altre forze, $P_v^{(2)} = \Pi_v$, non saranno derivabili da un potenziale che dipenda solo dalle p_v . Le forze Π_v rappresentano le forze che intervengono nel trasporto di calore.

Se poniamo $V_\alpha + V_i = V$, allora le equazioni (1) ottenute più sopra diventano

$$\Pi_v = \frac{\partial(V-L)}{\partial p_v} + \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\}.$$

Il lavoro compiuto sul sistema dalle forze Π_v nel tempo dt è allora la rappresentazione della quantità di calore dQ assorbita dal sistema S durante dt , di cui vogliamo fornire una misura meccanica.

$$dQ = \sum \Pi_v dp_n u = \sum \frac{\partial V}{\partial p_v} - \sum \frac{\partial L}{\partial p_v} + \sum \frac{dp_v}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\} dt.^g$$

Però, poiché

$$\sum p'_v \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_v} \right\} dt = d \sum p'_v \frac{\partial L}{\partial p'_v} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp_v,^h$$

e inoltre

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} p'_v = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} dp_v + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_v} = dL,^i$$

si ha

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v + dL.$$

Poiché inoltre

$$T = \frac{1}{4\kappa h} = \frac{L}{n\kappa},$$

si ha allora

$$\frac{dQ}{T} = n\kappa \frac{dL}{L} + 4\kappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v. \quad (1)$$

Occupiamoci adesso dell'espressione

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p'_v} dp_v.$$

Essa rappresenta l'incremento di energia potenziale del sistema che avrebbe luogo durante il tempo dt , se V non dipendesse esplicitamente dal tempo. Si scelga l'elemento di tempo dt così grande che al posto di questa somma si possa sostituire il suo valor medio preso per

^gIl denominatore dell'ultimo termine dovrebbe essere $\partial p'_v$. [LP]

^hA secondo membro, dp_v dovrebbe essere dp'_v . [LP]

ⁱIl denominatore del primo termine del primo membro della seconda equazione dovrebbe essere ∂p_v . Nelle tre equazioni seguenti, L dovrebbe essere \bar{L} . [LP]

infiniti sistemi alla stessa temperatura, ma ancora così piccolo che le variazioni esplicite di h e di v rispetto al tempo siano infinitamente piccole.

Infiniti sistemi S in stati stazionari, in cui essi possiedono identici h e V_α , possono passare in nuovi stati stazionari caratterizzati dai valori $h + \delta h$, $V + \delta V$ comuni a tutti. Rappresentiamo con “ δ ” in generale la variazione di una grandezza nella transizione del sistema nel nuovo stato; e con “ d ” rappresentiamo non più la variazione durante il tempo, ma il differenziale di integrali definiti. —

Il numero di sistemi le cui variabili di stato prima della trasformazione si trovano nella regione infinitesimamente piccola g è dato dalla formula

$$dN = A e^{-2h(V+L)} \int dp_1 \dots dq_n,$$

in cui si può scegliere arbitrariamente, per ogni dato valore di h e di V_α , la costante di V in modo che la costante A sia uguale all'unità. Vogliamo fare ciò, in modo da disporre il calcolo più facilmente, e chiamiamo V^* la funzione così definita.¹

Si vede allora facilmente che la grandezza che stiamo cercando ha il valore:

$$\sum \frac{\partial V^*}{\partial p_v} dp_v = \frac{1}{N} \int \delta \left\{ e^{-2h(V^*+L)} \right\} \cdot V^* dp_1 \dots dq_n, \quad (2)$$

dove l'integrazione si estende a tutti i valori delle variabili. Questa espressione rappresenta in effetti l'incremento del valor medio dell'energia potenziale del sistema che avrebbe luogo se la distribuzione degli stati venisse a variare di δV^* e δh , senza che V^* variasse esplicitamente.

Otteniamo inoltre:

$$\begin{aligned} 4\kappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_v} dp_v &= 4\kappa \frac{1}{N} \int \delta \left\{ e^{-2h(V^*+L)} \right\} \cdot h \cdot V \cdot dp_1 \dots dq_n \\ &= 4\kappa \delta \left[h \bar{V}^* \right] - \frac{4\kappa}{N} \int e^{-2h(V^*+L)} \delta [hV^*] dp_1 \dots dq_n. \end{aligned} \quad (3)$$

Le integrazioni, qui e nel seguito, sono estese a tutti i valori possibili delle variabili. Inoltre si deve tenere presente che il numero dei sistemi considerati non cambia. Questo fornisce l'equazione:

$$\int \delta \left(e^{-2h(V^*+L)} \right) dp_1 \dots dq_n = 0,$$

oppure

$$\int e^{-2h(V^*+L)} \delta (hV^*) dp_1 \dots dq_n + 4\kappa \bar{L} \delta h = 0. \quad (4)$$

\bar{V}^* e \bar{L} denotano i valori medi dell'energia potenziale e della forza viva degli N sistemi. Sommando membro a membro la (3) e la (4) si ottiene:

$$4\kappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_v} dp_v = 4\kappa \delta \left[h \bar{V}^* \right] + 4\kappa \bar{L} \cdot \delta h,$$

¹EINSTEIN trascurava spesso l'asterisco nelle formule che seguono. Preferisco reintrodurlo, senza segnalarlo ogni volta. [LP]

oppure, poiché

$$h = \frac{4}{nL}, \quad \delta h = -\frac{n}{\kappa L^2} \cdot \delta L,$$

$$4\kappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_v} dp_v = 4\kappa \delta [h\bar{V}^*] - n\kappa \frac{\delta L}{L}.$$

Se si sostituisce questa formula nella (1), si ottiene

$$\frac{dQ}{T} = \delta [4\kappa h\bar{V}^*] = \delta \left[\frac{\bar{V}^*}{T} \right].$$

Quindi dQ/T è un differenziale esatto. Poiché si ha

$$\frac{\bar{L}}{T} = n\kappa, \quad \text{quindi} \quad \delta \left(\frac{\bar{L}}{T} \right) = 0,$$

si può anche porre

$$\frac{dQ}{T} = \delta \left(\frac{E^*}{T} \right).$$

E^*/T è quindi, a meno di una costante additiva arbitraria, l'espressione dell'entropia del sistema, dove si è posto $E^* = V^* + L$. Il secondo principio appare quindi una conseguenza necessaria della visione meccanica del mondo.

§ 9. Calcolo dell'entropia.

L'espressione trovata $\varepsilon = E^*/T$ per l'entropia ε appare così semplice solo perché bisogna per prima cosa calcolare E^* dalle condizioni del sistema meccanico. Si ha in effetti

$$E^* = E + E_0,$$

dove E è dato direttamente, ma E_0 deve essere determinato dalla condizione

$$\int e^{-2h(E-E_0)} dp_1 \dots dq_n = N.^k$$

Si ottiene così:

$$\varepsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\kappa \log \left\{ \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \right\} + \text{const.}$$

In questa espressione si può aggiungere alla grandezza E una costante arbitraria senza cambiare il risultato, e la "const" riportata come terzo termine è indipendente da V e da T .

L'espressione dell'entropia ε è notevole perché dipende solo da E e da T , mentre la forma speciale dell'energia E come somma dell'energia potenziale e della forza viva non vi appare più. Questo fatto suggerisce che i nostri risultati siano più generali della rappresentazione meccanica utilizzata, almeno finché che l'espressione di h introdotta in § 3 possiede la stessa proprietà.

^kQui il secondo membro dovrebbe essere posto uguale a 1. [LP]

§ 10. Generalizzazione del secondo principio.

Sulla natura delle forze che esprimono il potenziale V_α non è necessario presupporre nulla, neanche che queste forze appaiano in natura. La teoria meccanica del calore richiede quindi che giungiamo a risultati corretti quando applichiamo il principio di CARNOT a processi immaginari che possono essere prodotti sul sistema osservato mediante l'introduzione di V_α arbitrari. Naturalmente i risultati ottenuti dalla considerazione teorica di questi processi hanno significato reale solo se in essi le forze immaginarie ausiliarie V_α non appaiono più.

Berna, Giugno 1902

(Ricevuto il 26 Giugno 1902.)

Ann. Physik **9**, 417–433 (1902).

Una teoria dei fondamenti della termodinamica.

In un lavoro apparso recentemente ho mostrato che i postulati dell'equilibrio termico e del concetto di entropia possono essere derivati con l'aiuto della teoria cinetica del calore. Naturalmente ci dobbiamo porre adesso la domanda se la teoria cinetica sia veramente indispensabile o se invece bastino per derivarli delle ipotesi di natura più generale. Mostrerò in questa memoria che si dà quest'ultimo caso e farò vedere mediante quali riflessioni si può raggiungere questo traguardo.

§ 1. Su una rappresentazione matematica generale dei processi in sistemi fisici isolati.

Supponiamo che lo stato di un sistema sia determinato univocamente da moltissime (n) grandezze scalari $p_1, p_2 \dots p_n$, che chiamiamo variabili di stato. Il cambiamento del sistema in un elemento temporale dt è allora determinato dai cambiamenti $dp_1, dp_2 \dots dp_n$, che le variabili di stato subiscono in quell'elemento temporale.

Supponiamo che il sistema sia isolato, cioè che il sistema trattato non sia in interazione con altri sistemi. È allora chiaro che lo stato del sistema in un dato momento determina univocamente il cambiamento del sistema nell'elemento temporale successivo dt , cioè le grandezze $dp_1, dp_2 \dots dp_n$. Questa affermazione è equivalente a un sistema di equazioni della forma

$$\frac{dp_i}{dt} = \varphi_i(p_1 \dots p_n) \quad (i = 1 \dots i = n), \quad (1)$$

dove le φ sono funzioni univoche dei loro argomenti.

Per un tale sistema di equazioni differenziali lineari non esiste in generale alcun integrale della forma

$$\psi(p_1 \dots p_n) = \text{const.},$$

che non contenga esplicitamente il tempo. Però per il sistema d'equazioni che rappresenta i cambiamenti di un sistema fisico isolato dall'esterno, dobbiamo supporre che esista almeno un'equazione di questo tipo, e cioè l'equazione dell'energia:

$$E(p_1 \dots p_n) = \text{const.}$$

Allo stesso tempo supponiamo che non ci siano altri integrali di questo tipo da esso indipendenti.

§ 2. Sulla distribuzione stazionaria degli stati di infiniti sistemi fisici isolati che possiedono un'energia infinitamente vicina.

L'esperienza mostra che un sistema fisico isolato assume, dopo un certo tempo, uno stato in cui nessuna grandezza percettibile varia temporalmente; chiamiamo stazionario questo stato. Ovviamente, è necessario che le funzioni φ_i soddisfino una certa condizione perché le equazioni (1) possano rappresentare un tale sistema fisico.

Se adesso ammettiamo che una grandezza percettibile sia sempre determinata dalla media temporale di una certa funzione delle variabili di stato $p_1 \dots p_n$, e che queste variabili di stato riassumano gli stessi valori con frequenza sempre uguale, segue allora necessariamente da questa condizione, che noi vogliamo innalzare al rango di postulato, la costanza dei valori medi di tutte le funzioni delle grandezze $p_1 \dots p_n$; e da quanto detto sopra anche la costanza di ogni grandezza percettibile.

Vogliamo precisare meglio questo postulato. Noi consideriamo un sistema fisico, che viene rappresentato dalle equazioni (1) e la cui energia vale E , a partire da un istante arbitrario, durante il tempo T . Supponiamo adesso di avere scelto una regione arbitraria Γ delle variabili di stato $p_1 \dots p_n$: allora in un determinato istante del tempo T i valori delle variabili $p_1 \dots p_n$ o si trovano in questa regione, o se ne trovano fuori; quindi essi si troveranno nella regione scelta durante una frazione che vogliamo chiamare τ del tempo T . Quindi la nostra condizione dice quanto segue: Se le $p_1 \dots p_n$ sono variabili di stato di un sistema fisico, quindi di un sistema che assume uno stato stazionario, allora la grandezza τ/T possiede un determinato valore limite per $T = \infty$ per ogni regione Γ . Questo valore limite è infinitamente piccolo per ogni regione infinitamente piccola.

Da questo postulato si può fondare la seguente considerazione. Siano disponibili moltissimi (N) sistemi fisici indipendenti, i quali siano tutti rappresentati dallo stesso sistema di equazioni (1). Scegliamo un istante arbitrario t e domandiamoci qual è la ripartizione degli stati possibili di questi N sistemi, sotto la condizione che l'energia di tutti i sistemi si trovi tra E^* e il valore infinitamente vicino $E^* + \delta E^*$. Segue immediatamente dal postulato introdotto sopra che la probabilità che le variabili di stato di un sistema scelto a caso fra gli

N sistemi nell'istante t si trovi all'interno della regione Γ ha il valore

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau}{T} = \text{const.}$$

Il numero di sistemi le cui variabili di stato all'istante t si trovano all'interno della regione Γ è quindi:

$$N \cdot \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\tau}{T},$$

ed è quindi una quantità indipendente dal tempo. Se g denota una regione delle coordinate $p_1 \dots p_n$ infinitamente piccola in tutte le variabili, allora il numero di sistemi le cui variabili di stato in un istante arbitrario si trovano nella regione infinitamente piccola g arbitrariamente scelta è pari a

$$dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \int_g dp_1 \dots dp_n. \quad (2)$$

Si ottiene la funzione ε se si tiene presente la condizione che la distribuzione degli stati espressa dall'equazione (2) sia una distribuzione stazionaria. In particolare, se la regione g è scelta in modo che p_1 si trovi tra determinati valori p_1 e $p_1 + dp_1$, p_2 tra p_2 e $p_2 + dp_2$... p_n tra p_n e $p_n + dp_n$, allora all'istante t si ha

$$dN_t = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_n,$$

dove l'indice di dN denota il tempo. Tenendo in considerazione l'equazione (1) si ottiene inoltre per il tempo $t + dt$ e per la medesima regione delle variabili di stato

$$dN_{t+dt} = dN_t - \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial(\varepsilon\varphi_v)}{\partial p_v} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dt.$$

Poiché però $dN_t = dN_{t+dt}$, dato che la distribuzione è stazionaria, si ha

$$\sum \frac{\partial(\varepsilon\varphi)}{\partial p_v} = 0.$$

Da ciò risulta

$$-\sum \frac{\partial\varphi_v}{\partial p_v} = \sum \frac{\partial(\log\varepsilon)}{\partial p_v} \cdot \varphi_v = \sum \frac{\partial(\log\varepsilon)}{\partial p_v} \cdot \frac{dp_v}{dt} = \frac{d(\log\varepsilon)}{dt},$$

dove $d(\log\varepsilon)/dt$ denota la variazione nel tempo della funzione $\log\varepsilon$ per un singolo sistema dovuta alla variazione temporale delle grandezze p_v .

Si ottiene inoltre:

$$\varepsilon = e^{-\int dt \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial\varphi_v}{\partial p_v} + \psi(E)}.$$

La funzione ignota ψ è la costante d'integrazione indipendente dal tempo, che dipende in effetti dalle variabili $p_1 \dots p_n$; però, secondo l'ipotesi fatta nel § 1, essa li può contenere solo nella combinazione in cui esse entrano nell'energia E .

Poiché però $\psi(E) = \psi(E^*) = \text{const.}$ per tutti gli N sistemi considerati, nel nostro caso l'espressione di ε si riduce a:

$$\varepsilon = \text{const.} \cdot e^{-\int dt \sum_{v=1}^{v=n} \frac{\partial \varphi_v}{\partial p_v}} = \text{const.} \cdot e^{-m}.$$

Secondo quanto sopra si ha ora:

$$dN = \text{const.} \cdot e^{-m} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Per motivi di semplicità introduciamo ora delle nuove variabili di stato per il sistema considerato; esse possono essere denotate con π_v . Si ha allora:

$$dN = \frac{e^{-m}}{\frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}} \int_g d\pi_1 \dots d\pi_n,$$

dove il simbolo D denota il determinante funzionale. — Vogliamo ora scegliere le nuove coordinate in modo che si abbia

$$e^{-m} = \frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}.$$

Questa equazione può essere soddisfatta in infiniti modi, per esempio ponendo:

$$\begin{aligned} \pi_2 &= p_2 \\ \pi_3 &= p_3 \\ &\dots \\ \pi_n &= p_n \end{aligned} \quad \pi_1 = \int e^{-m} \cdot dp_1.$$

Otteniamo quindi utilizzando le nuove variabili

$$dN = \text{const.} \int d\pi_1 \dots d\pi_n.$$

Nel seguito vogliamo sempre pensare che siano state introdotte tali coordinate.

§ 3. Sulla distribuzione degli stati di un sistema che è in contatto con un sistema con energia infinitamente più grande rispetto ad esso.

Supponiamo adesso che ciascuno degli N sistemi isolati sia costituito da due sottosistemi Σ e σ in interazione. Lo stato del sottosistema Σ sarà determinato dai valori delle variabili $\Pi_1 \dots \Pi_\lambda$, lo stato del sistema σ dai valori delle variabili $\pi_1 \dots \pi_l$. Inoltre si supponga che l'energia E , che per ciascun sistema può trovarsi fra i valori E^* e $E^* + \delta E^*$, e quindi uguale a E^* a meno di infinitesimi, sia costituita, a meno di infinitesimi, da due termini, di cui il

primo, H , è determinato solo dai valori delle variabili di stato di Σ , e il secondo, η , dai valori delle variabili di stato di σ , così che si ha, a meno di termini infinitesimamente piccoli rispetto agli altri:

$$E = H + \eta.$$

Chiameremo “in contatto” due sistemi in interazione che soddisfino questa condizione. Noi supporremo che η sia infinitamente piccolo rispetto a H .

Per il numero N_1 degli N sistemi le cui variabili di stato $\Pi_1 \dots \Pi_\lambda$ e $\pi_1 \dots \pi_l$ si trovano nei limiti fra Π_1 e $\Pi_1 + d\Pi_1$, Π_2 e $\Pi_2 + d\Pi_2 \dots \Pi_\lambda$ e $\Pi_\lambda + d\Pi_\lambda$, e π_1 e $\pi_1 + d\pi_1$, π_2 e $\pi_2 + d\pi_2 \dots \pi_l$ e $\pi_l + d\pi_l$, si ottiene l'espressione:

$$dN_1 = C \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda \cdot d\pi_1 \dots d\pi_l,$$

dove C può essere una funzione di $E = H + \eta$.

Però, poiché secondo le ipotesi di cui sopra l'energia di ciascun sistema considerato possiede il valore E^* a meno di infinitesimi, possiamo, senza cambiare in nulla il risultato, sostituire C con $\text{const. } e^{-2hE^*} = \text{const. } e^{-2h(H+\eta)}$, dove h denota una costante che dovremo presto definire. L'espressione di dN_1 diviene quindi:

$$dN_1 = \text{const. } e^{-2h(H+\eta)} \cdot d\pi_1 \dots d\pi_l \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda.$$

Il numero di sistemi le cui variabili di stato π si trovano entro i limiti fissati, mentre i valori delle variabili Π non sono sottoposti ad alcuna condizione limitante, può essere espresso nella forma

$$dN_2 = \text{const. } e^{-2h\eta} \cdot d\pi_1 \dots d\pi_l \int e^{-2hH} d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda, \quad (3)$$

dove l'integrale è da estendersi a tutti i valori delle Π cui corrispondono valori dell'energia H che si trovano fra $E^* - \eta$ ed $E^* + \delta E^* - \eta$. Valutando l'integrale possiamo ottenere la distribuzione degli stati dei sistemi σ . Adesso siamo in grado di farlo.

Poniamo:

$$\int e^{-2hH} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = \chi(E),$$

dove l'integrale nel primo membro deve essere esteso a tutti i valori delle variabili per cui H si trova fra i valori fissati E ed $E + \delta E^*$. L'integrale che compare nell'espressione di dN_2 assume allora la forma:

$$\chi(E^* - \eta),$$

ovvero, poiché η è infinitamente piccolo rispetto a E^* :

$$\chi(E^*) - \chi'(E^*) \cdot \eta.$$

Scegliendo h tale che $\chi'(E^*) = 0$, l'integrale si riduce a un valore indipendente dallo stato di σ .

Si può porre a meno di infinitesimi:

$$\chi(E) = e^{-2hE} \int d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

dove gli estremi d'integrazione sono uguali a quelli più sopra, e ω denota una nuova funzione di E .

La condizione per h assume ora la forma:

$$\chi'(E) = e^{-2hE^*} \cdot \{\omega'(E^*) - 2h\omega(E^*)\} = 0,$$

e conseguentemente:

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}.$$

Se h viene scelto in questo modo, l'espressione di dN_2 prende la forma:

$$dN_2 = \text{const.} \cdot e^{-2h\eta} d\pi_1 \dots d\pi_l.$$

Con un'appropriata scelta della costante, questa espressione rappresenta la probabilità che le variabili di stato di un sistema che si trova in contatto con un altro sistema di energia infinitamente più grande rispetto ad esso si trovino entro i limiti designati. La grandezza h dipende solo dallo stato del sistema Σ di energia infinitamente più grande rispetto ad esso.

§ 4. Sulla temperatura assoluta e l'equilibrio termico.

Lo stato del sistema σ dipende quindi solo dalla grandezza h e questa dipende solo dallo stato del sistema Σ . Chiamiamo la grandezza $1/4h\kappa = T$ "temperatura assoluta" del sistema Σ , dove κ denota una costante universale.

Se chiamiamo "termometro" il sistema σ , possiamo esprimere subito le proposizioni:

1. Lo stato del termometro dipende solo dalla temperatura assoluta del sistema Σ , e non dalla natura del contatto dei sistemi Σ e σ .
2. Se due sistemi Σ_1 e Σ_2 comunicano a un termometro σ stati uguali nel caso di contatto, allora possiedono uguale temperatura assoluta, e conseguentemente in caso di contatto comunicano a un altro termometro σ' un uguale stato.

Siano inoltre due sistemi Σ_1 e Σ_2 in contatto fra di loro e sia Σ_1 in contatto anche con un termometro σ . Allora la distribuzione degli stati di σ dipende solo dall'energia del sistema ($\Sigma_1 + \Sigma_2$), o più precisamente dalla grandezza $h_{1,2}$. Se si pensa che l'interazione di Σ_1 e Σ_2 venga portata a zero in maniera infinitamente lenta, allora l'espressione dell'energia $H_{1,2}$ del sistema ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) non si modifica, come si può dedurre facilmente dalla nostra definizione di contatto e dall'espressione della grandezza h esposta nell'ultimo paragrafo. Quando finalmente l'interazione è cessata totalmente, la distribuzione degli stati di σ , che non varia durante la separazione di Σ_1 e Σ_2 , non dipende più da Σ_1 , e quindi dalla grandezza h_1 ; dove l'indice esprime l'appartenenza al solo sistema Σ_1 . Si ha quindi:

$$h_1 = h_{1,2}.$$

Mediante un ragionamento analogo si sarebbe potuto ottenere:

$$h_2 = h_{1,2},$$

quindi

$$h_1 = h_2,$$

o a parole: Se si separano due sistemi Σ_1 e Σ_2 in contatto, che formano un sistema isolato alla temperatura assoluta T , allora dopo la separazione i sistemi isolati così ottenuti possiedono la stessa temperatura. Consideriamo un dato sistema in contatto con un gas perfetto. Questo gas potrà essere rappresentato completamente nel quadro della teoria cinetica dei gas. Come sistema σ consideriamo un'unica molecola monoatomica del gas di massa μ , il cui stato è completamente determinato dalle sue coordinate ortogonali x, y, z e dalle velocità ξ, η, ζ . Otteniamo allora secondo il § 3 la nota espressione di MAXWELL per la probabilità che le variabili di stato di questa molecola si trovino entro i limiti x e $x + dx$... ζ e $\zeta + d\zeta$:

$$dW = \text{const.} \cdot e^{-h\mu(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \cdot dx \dots d\zeta.$$

Di qui si ottiene mediante integrazione il valor medio della forza viva di questa molecola

$$\overline{\frac{\mu}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \frac{1}{4h}.^a$$

La teoria cinetica dei gas ci insegna però che questa grandezza, per un volume costante, è proporzionale alla pressione esercitata dal gas. Questa è per definizione proporzionale alla grandezza denominata temperatura assoluta in fisica. Quindi la grandezza da noi denominata temperatura assoluta non è null'altro che la temperatura di un sistema misurata con il termometro a gas.

§ 5. Su processi infinitamente lenti.

Abbiamo finora considerato solo sistemi che si trovavano in uno stato stazionario. Adesso vogliamo investigare anche trasformazioni di stati stazionari, tali però che si svolgano così lentamente che la distribuzione degli stati vigente in un momento arbitrario si differenzi solo infinitamente poco dalla stazionaria; o detto in maniera più precisa, tali che in ogni momento la probabilità che le variabili di stato si trovino in una data regione sia rappresentata dalla formula trovata più sopra, a meno di infinitesimi. Chiamiamo "processo infinitamente lento" una tale trasformazione.

Se le funzioni φ_v (equazione (1)) e l'energia E di un sistema sono determinate, allora secondo quanto detto sopra anche il suo stato stazionario è determinato. Un processo infinitamente lento sarà allora determinato dal fatto che o E varia o le funzioni φ_v contengono esplicitamente il tempo, o entrambi, però in modo che le derivate relative rispetto al tempo sono molto piccole.

Noi abbiamo supposto che le variabili di stato di un sistema isolato variano secondo le equazioni (1). L'inversa, che stipulerebbe che, se esiste un sistema di equazioni (1) secondo cui variano le variabili di stato di un sistema, allora questo sistema deve essere isolato, non è sempre valida. In effetti può verificarsi il caso in cui un sistema considerato si trovi sotto un influsso da parte di un altro sistema, tale che questo influsso dipenda solo da

^aIl secondo membro dovrebbe essere $3/4h$. [LP]

funzioni delle coordinate variabili del sistema che influisce, che non variano in una distribuzione costante di stati di questo sistema. In questo caso la variazione delle coordinate p_v del sistema considerato può essere comunque rappresentata da un sistema della forma delle equazioni (1). Le funzioni φ_v non dipenderanno però solo dalla natura fisica del sistema considerato, ma anche da certe costanti che sono definite dal sistema che influisce e dalla relativa distribuzione di stati. Chiamiamo questa forma di flusso sul sistema considerato un'adiabatica. È facile vedere che anche in questo caso vale la conservazione dell'energia per le equazioni (1), fin tanto che le distribuzioni degli stati dei sistemi che influiscono adiabaticamente non variano. Ma se gli stati dei sistemi che influiscono adiabaticamente cambiano, allora le funzioni φ_v del sistema considerato variano esplicitamente col tempo, mentre in ogni istante le equazioni (1) mantengono la loro validità. Chiamiamo "adiabatica" una tale trasformazione della distribuzione degli stati del sistema considerato.

Consideriamo adesso una seconda forma di trasformazione dello stato di un sistema Σ . Sia dato un sistema Σ che può essere influenzato adiabaticamente. Assumiamo che il sistema Σ al tempo $t = 0$ entri in un'interazione del tipo che più sopra abbiamo chiamato "contatto" con un sistema P di temperatura diversa, e allontaniamo il sistema P dopo il tempo necessario perché le temperature di Σ e P diventino uguali. Allora l'energia di Σ sarà variata. Durante il processo le equazioni (1) non sono valide, però lo sono prima e dopo il processo, e le funzioni φ_v sono le stesse prima e dopo il processo. Chiamiamo "isopicnico"^b un tale processo e "calore fornito" l'energia fornita a Σ .

Ora, ogni processo infinitamente lento di un sistema Σ può essere costruito, a meno d'infinitesimi, mediante infiniti processi adiabatici ed isopicnici, così che per ottenere una visione d'insieme dobbiamo studiare solo questi ultimi.

§ 6. Sul concetto d'entropia.

Si abbia un sistema fisico il cui stato istantaneo è completamente determinato dai valori delle variabili di stato $p_1 \dots p_n$. Questo sistema subisca un piccolo processo infinitamente lento, in cui i sistemi che influenzano adiabaticamente il sistema dato subiscono una variazione di stato infinitamente piccola, e inoltre venga fornita dell'energia al sistema considerato mediante dei sistemi in contatto. Possiamo rendere calcolabili i sistemi che influenzano adiabaticamente il sistema dato se affermiamo che l'energia del sistema considerato dipende, oltre che da $p_1 \dots p_n$, anche da certi parametri $\lambda_1, \lambda_2 \dots$, i cui valori sono determinati dalle distribuzioni di stato dei sistemi che influenzano adiabaticamente il sistema considerato. Per processi adiabatici puri vale in ogni momento il sistema di equazioni (1), le cui funzioni φ_v , dipendono, oltre che dalle coordinate p_v , anche dalle quantità λ lentamente variabili; quindi in ogni momento anche per i processi adiabatici vale in ogni momento la conservazione dell'energia, che ha la forma:

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_v} \varphi_v = 0.$$

^b"Isopicnico" è un termine introdotto da Boltzmann per descrivere una trasformazione a volume costante di un gas. Qui Einstein usa lo stesso termine in un'accezione più generale. [LP]

Investighiamo adesso l'aumento di energia del sistema durante un processo arbitrario, infinitamente piccolo e infinitamente lento.

Per ogni elemento temporale dt del processo vale:

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu = 0. \quad (4)$$

Per ogni processo isopicnico infinitamente piccolo, tutte le $d\lambda$ si annullano in ogni elemento temporale, e con loro si annulla il primo termine a secondo membro di questa equazione. Poiché però dE secondo il paragrafo precedente deve essere considerato per un processo isopicnico come calore fornito, allora per un tale processo il calore fornito è rappresentato dall'equazione:

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Per un processo adiabatico, però, durante il quale le equazioni (1) valgono sempre, si ha per la conservazione dell'energia

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} \varphi_\nu dt = 0.$$

D'altra parte secondo il precedente paragrafo si ha per un processo adiabatico $dQ = 0$, così che si può porre anche per un processo adiabatico

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Questa equazione può essere quindi considerata valida per un processo arbitrario in ogni elemento temporale. L'equazione (4) diventa quindi

$$dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ. \quad (4')$$

Questa espressione rappresenta anche le variazioni d'energia che hanno luogo durante l'intero processo infinitamente piccolo per il cambiamento dei valori di $d\lambda$ e di dQ .

All'inizio e alla fine del processo la distribuzione degli stati del sistema considerato è stazionaria ed è definita, quando il sistema prima e dopo il processo è in contatto con un sistema di energia infinitamente più grande rispetto ad esso, da un'equazione della forma:

$$\begin{aligned} dW &= \text{const. } e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n \\ &= e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n, \end{aligned}$$

dove dW denota la probabilità che i valori delle variabili di stato del sistema si trovino in un istante arbitrariamente scelto entro i limiti designati. La costante c è definita dall'equazione:

$$\int e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 1, \quad (5)$$

dove l'integrazione è da estendersi a tutti i valori delle variabili.

Dato che l'equazione (5) vale in particolare per il processo considerato, allora vale secondo essa stessa:

$$\int e^{(c+dc)-2(h+dh)\left(E+\sum\frac{\partial E}{\partial\lambda}d\lambda\right)} \cdot dp_1\dots dp_n = 1 \quad (5')$$

e da entrambe le ultime equazioni si ottiene:

$$\int \left(dc - 2E dh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} \cdot d\lambda \right) \cdot e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 0,$$

ovvero, poiché l'espressione fra parentesi può essere considerata come una costante sotto integrazione, dato che l'energia E del sistema prima e dopo il processo non si discosta sensibilmente da un determinato valor medio,^c e tenendo conto dell'equazione (5):

$$dc - 2E dh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = 0. \quad (5'')$$

Secondo l'equazione (4') si ha però:

$$-2h dE + 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + 2h dQ = 0$$

e sommando membro a membro queste due equazioni si ottiene:

$$2h \cdot dQ = d(2hE - c)$$

ovvero, dato che $1/4h = \kappa \cdot T$

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2\kappa c\right) = dS.$$

Questa equazione ci dice che dQ/T è un differenziale completo di una grandezza che vogliamo chiamare l'entropia S del sistema. Tenendo conto dell'equazione (5) si ottiene:

$$S = 2\kappa(2hE - c) = \frac{E}{T} + 2\kappa \log \int e^{-2hE} dp_1 \dots dp_n,$$

dove l'integrazione è da estendersi a tutti i valori delle variabili.

§ 7. Sulla probabilità delle distribuzioni degli stati.

Per derivare il secondo principio nella sua forma più generale dobbiamo investigare la probabilità delle distribuzioni degli stati.

Consideriamo un grandissimo numero (N) di sistemi isolati che sono tutti rappresentabili tramite lo stesso sistema d'equazioni (1) e le cui energie sono uguali a meno d'infinitesimi. Allora la distribuzione degli stati di questi sistemi può essere rappresentata in ogni caso da un'equazione della forma:

$$dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n, t) dp_1 \dots dp_n, \quad (2')$$

^cQui Einstein sta implicitamente supponendo che le fluttuazioni di E siano trascurabili nell'ensemble canonico, cosa che non ha ancora dimostrato. Tuttavia la relazione (5'') è valida se al posto di E e di $\partial E/\partial \lambda$ si considerano $\langle E \rangle$ e $\langle \partial E/\partial \lambda \rangle$, dove $\langle \dots \rangle$ denota la media nell'ensemble canonico. [LP]

dove ε dipende in generale dalle variabili di stato $p_1 \dots p_n$ ed esplicitamente dal tempo. La funzione ε dunque caratterizza completamente la distribuzione degli stati.

Dal § 2 segue che, quando la distribuzione degli stati è costante, il che accade secondo le nostre ipotesi per grandissimi valori di t , si deve avere $\varepsilon = \text{const.}$, così che per una distribuzione di stati stazionaria si ha

$$dN = \text{const. } dp_1 \dots dp_n.$$

Questa proposizione può essere espressa così: Si suddivida tutta la regione considerata delle variabili di stato, determinata dai limiti definiti più sopra dell'energia, in l sottoregioni $g_1, g_2 \dots g_l$ tali che

$$\int_{g_1} = \int_{g_2} = \dots = \int_{g_l},$$

e si denoti con W_1, W_2 ecc. la probabilità che i valori delle variabili di stato di un sistema arbitrariamente scelto si trovino a un determinato istante in $g_1, g_2 \dots$. Si ha allora

$$W_1 = W_2 = \dots = W_l = \frac{1}{l}.$$

Quindi la probabilità che il sistema considerato si trovi ad un determinato istante in una di queste regioni è esattamente uguale alla probabilità che esso si trovi in una qualunque altra di esse.

La probabilità che, fra gli N sistemi considerati, in un istante scelto arbitrariamente, ε_1 appartengano alla regione g_1, ε_2 alla regione $g_2, \dots, \varepsilon_l$ alla regione g_l , è quindi

$$W = \left(\frac{1}{l}\right)^N \frac{N!}{\varepsilon_1! \varepsilon_2! \dots \varepsilon_l!},$$

ovvero anche, poiché $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_l$ sono da pensare come numeri molto grandi,

$$\log W = \text{const.} - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=l} \varepsilon \log \varepsilon.^d$$

Se l è abbastanza grande possiamo porre senza errori sensibili:

$$\log W = \text{const.} - \int \varepsilon \log \varepsilon dp_1 \dots dp_n.$$

In questa equazione W denota la probabilità che la distribuzione degli stati espressa dall'equazione (2') determinata dai numeri $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_l$ o rispettivamente dalla funzione ε di $p_1 \dots p_n$ valga a un istante determinato.

Se in questa equazione si avesse $\varepsilon = \text{const.}$, cioè indipendente dalle p_v entro i valori considerati dell'energia, allora la distribuzione degli stati considerata sarebbe stazionaria e, come è facile mostrare, l'espressione della probabilità W delle distribuzioni di stato sarebbe un massimo. Se ε dipende dalle variabili p_v , si può mostrare allora che l'espressione di

^dL'ultimo termine è ovviamente $-\sum_{k=1}^{k=l} \varepsilon_k \log \varepsilon_k$. [LP]

$\log W$ per la distribuzione degli stati considerata non possiede un estremo, cioè che esistono delle distribuzioni che differiscono infinitamente poco dalla distribuzione considerata per cui W è più grande.

Se seguiamo gli N sistemi considerati per un tempo arbitrario, allora la distribuzione degli stati e quindi anche W varierà continuamente col tempo, e dovremo assumere che distribuzioni di probabilità più probabili seguano sempre a distribuzioni meno probabili, cioè che W cresce sempre, finché la distribuzione è divenuta costante e W ha raggiunto il massimo.

Nei paragrafi seguenti si mostra che da questa proposizione si può derivare il secondo principio della termodinamica.

Innanzitutto si ha

$$-\int \varepsilon' \log \varepsilon' dp_1 \dots dp_n \geq -\int \varepsilon \log \varepsilon dp_1 \dots dp_n,$$

dove la distribuzione degli stati degli N sistemi a un determinato istante t è determinata dalla funzione ε , e quella a un istante posteriore t' dalla funzione ε' , e in entrambi i membri l'integrazione deve essere estesa a tutti i valori delle variabili. Se inoltre le grandezze $\log \varepsilon$ e $\log \varepsilon'$ dei singoli sistemi degli N considerati non differiscono sensibilmente l'uno dall'altro, poiché

$$\int \varepsilon dp_1 \dots dp_n = \int \varepsilon' dp_1 \dots dp_n = N,$$

l'ultima equazione assume la forma^e

$$-\log \varepsilon' \geq -\log \varepsilon. \quad (6)$$

§ 8. Applicazione dei risultati trovati a un caso particolare.

Consideriamo un numero finito di sistemi fisici $\sigma_1, \sigma_2 \dots$, che formano tutti insieme un sistema isolato, che chiameremo sistema globale. I sistemi $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ non debbono interagire sensibilmente in maniera termica, tuttavia possono influenzarsi reciprocamente in maniera adiabatica. Supponiamo che la distribuzione degli stati di uno particolare fra i sistemi $\sigma_1, \sigma_2 \dots$, che vogliamo chiamare sottosistema, sia stazionaria a meno di infinitesimi. Le temperature assolute dei sottosistemi possono essere arbitrarie e differenti l'una dall'altra.

La distribuzione degli stati del sistema σ_1 non si distinguerà sensibilmente da quella distribuzione degli stati che sarebbe valida se σ_1 fosse in contatto con un sistema alla stessa temperatura. Quindi possiamo rappresentare la sua distribuzione di stati tramite l'equazione

$$dw_1 = e^{c_{(1)} - 2h_{(1)}E_{(1)}} \int_g dp_1^{(1)} \dots dp_{(n)}^{(1)},$$

dove gli indici (1) stanno ad indicare l'appartenenza al sistema σ_1 .

^eL'equazione che segue non può essere vera in generale, a causa dell'equazione immediatamente precedente. È difficile dire che cosa intendesse Einstein con questa relazione. Cf. Uffink (2006), §2.2. [LP]

Equazioni analoghe valgono per gli altri sottosistemi. Poiché i valori istantanei delle variabili di stato dei singoli sottosistemi sono indipendenti gli uni dagli altri, possiamo ottenere per la distribuzione degli stati del sistema globale un'equazione della forma:

$$dw = dw_1 \cdot dw_2 \dots = e^{\sum(c_v - 2h_v E_v)} \int_g dp_1 \dots dp_n, \quad (7)$$

dove la somma è da estendersi a tutti i sistemi e l'integrazione è estesa alla regione arbitraria g , infinitesimamente piccola in tutte le variabili.

Supponiamo adesso che i sottosistemi $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, dopo un determinato istante, entrino in un'interazione arbitraria, nel quale processo però il sistema globale possa rimanere sempre un sistema isolato. Dopo il passaggio di un certo tempo si raggiungerà uno stato del sistema globale in cui i sottosistemi $\sigma_1, \sigma_2, \dots$, non si influenzano più termicamente e si trovano in uno stato stazionario a meno di infinitesimi.

Vale allora per la distribuzione degli stati del sistema globale un'equazione che è pienamente analoga a quella che valeva prima del processo:

$$dw' = dw'_1 \cdot dw'_2 \dots = e^{\sum(c'_v - 2h'_v E'_v)} \int_g dp_1 \dots dp_n. \quad (7')$$

Consideriamo adesso N tali sistemi globali. Per ognuno di essi all'istante t vale l'equazione (7) a meno di infinitesimi, e all'istante t' vale l'equazione (7'). Allora la distribuzione degli stati degli N sistemi globali considerati sarà data ai tempi t e t' dalle equazioni:

$$\begin{aligned} dN_t &= N \cdot e^{\sum(c_v - 2h_v E_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n. \\ dN'_t &= N \cdot e^{\sum(c'_v - 2h'_v E'_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n. \end{aligned}$$

Applichiamo adesso a queste equazioni i risultati del paragrafo precedente. Qui tanto le

$$\varepsilon = N \cdot e^{\sum(c_v - 2h_v E_v)}$$

che le

$$\varepsilon' = N \cdot e^{\sum(c'_v - 2h'_v E'_v)}$$

per i singoli fra gli N sistemi non sono sensibilmente diverse, così che possiamo applicare l'equazione (6), che dà

$$\sum (c'_v - 2h'_v E'_v) \geq \sum (c_v - 2h_v E_v), \quad (8)$$

o, se si tiene presente che le grandezze $2h_1 E_1 - c_1, 2h_2 E_2 - c_2, \dots$, secondo il § 6, corrispondono, a meno di una costante universale, alle entropie dei sottosistemi:

$$S'_1 + S'_2 + \dots \geq S_1 + S_2 + \dots,$$

cioè la somma delle entropie dei sottosistemi di un sistema isolato, dopo un processo arbitrario, è uguale o più grande della somma delle entropie dei sottosistemi prima del processo.

§ 9. Derivazione del secondo principio.

Sia dato un sistema globale isolato, i cui sottosistemi possono chiamarsi W , M e $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$. Il sistema W , che vogliamo chiamare serbatoio di calore, possieda un'energia infinitamente grande rispetto al sistema M (macchina). Allo stesso modo le energie dei sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ che si trovano reciprocamente in interazione adiabatica siano infinitamente grandi rispetto all'energia del sistema M . Assumiamo che tutti i sottosistemi $M, W, \Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ si trovino nello stato stazionario.

Adesso la macchina M percorra un processo ciclico, dove le distribuzioni degli stati dei sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ vengono cambiate in modo infinitamente lento da influssi adiabatici, cioè produca lavoro, e riceva la quantità di calore Q dal sistema W . Alla fine del processo l'influsso adiabatico reciproco dei sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ sarà diverso rispetto a quello prima del processo. Diciamo che la macchina M ha trasformato la quantità di calore Q in lavoro.

Calcoliamo adesso l'incremento d'entropia dei singoli sottosistemi che entrano nel processo considerato. L'incremento dell'entropia del serbatoio di calore W vale, secondo i risultati del § 6, $-Q/T$, dove T denota la temperatura assoluta. L'entropia di M prima e dopo il processo è la stessa, poiché il sistema M ha percorso un processo ciclico. I sistemi $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots$ non modificano la loro entropia durante il processo, perché questi sistemi hanno subito solo un influsso adiabatico infinitamente lento. L'aumento di entropia del sistema globale possiede dunque il valore

$$S' - S = -\frac{Q}{T}.$$

Poiché secondo il risultato del paragrafo precedente questa grandezza $S' - S$ è sempre ≥ 0 , ne segue

$$Q \leq 0.$$

Questa equazione esprime l'impossibilità dell'esistenza di un moto perpetuo del secondo tipo.

Berna, Gennaio 1903

(Ricevuto il 26 Gennaio 1903.)

Ann. Physik **11**, 170–187 (1903).

Sulla teoria generale molecolare del calore.

Nel seguito fornisco alcuni complementi alla mia memoria pubblicata lo scorso anno.¹

Quando parlo di “teoria generale molecolare del calore” intendo con ciò una teoria che attualmente si basa sui postulati esposti nel § 1 della memoria citata. Suppongo nota tale memoria, per evitare ripetizioni superflue, e utilizzo le notazioni ivi usate.

Per prima cosa viene derivata un’espressione dell’entropia che è completamente analoga a quella trovata da BOLTZMANN per i gas perfetti e a quella stabilita da PLANCK nella sua teoria della radiazione. Poi viene fornita una derivazione semplice del secondo principio. Quindi viene investigato il significato della costante universale che gioca un ruolo importante nella teoria generale molecolare del calore. Infine segue un’applicazione della teoria alla radiazione di corpo nero, secondo cui risulta esserci una relazione estremamente interessante che collega la grandezza dei quanti elementari della materia e le costanti universali determinate dall’elettricità con l’ordine di grandezza delle lunghezze d’onda della radiazione, senza l’aiuto d’ipotesi speciali.

§ 1. Sull’espressione dell’entropia.

Per un sistema la cui energia può assumere solo la forma di calore, o in altre parole, per un sistema che non è influenzato adiabaticamente da altri sistemi, vale la seguente equazione che mette in relazione la temperatura assoluta T e l’energia E , secondo i § 3 e § 4, l. c.:

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)} = \frac{1}{4\kappa T},$$

¹A. EINSTEIN, *Ann. d. Phys.* II. p. 170. 1903.

dove κ denota una costante assoluta e ω (allontanandosi un poco dalla memoria citata) è definita dall'equazione:

$$\omega(E) \cdot \delta E = \int_E^{E+\delta E} dp_1 \dots dp_n.$$

L'integrale a secondo membro deve essere esteso a tutti i valori delle variabili di stato che definiscono completamente e univocamente lo stato istantaneo del sistema che corrispondono a valori dell'energia che si trovano fra E ed $E + \delta E$.

Dall'equazione (1) segue:

$$S = \int \frac{dE}{T} = 2\kappa \log[\omega(E)].$$

Questa espressione quindi rappresenta (tralasciando la costante d'integrazione arbitraria) l'entropia del sistema. Questa espressione per l'entropia del sistema vale inoltre assolutamente non soltanto per sistemi che subiscono trasformazioni di stato puramente termiche, ma anche per quelli che subiscono trasformazioni arbitrarie adiabatiche e isopicniche.^a

La dimostrazione può essere condotta a partire dall'ultima equazione del § 6, l. c.; la tralascio poiché non mi propongo di fare alcuna applicazione di questa proposizione nella sua generalità.

§ 2. Derivazione del secondo principio.

Se un sistema si trova in un ambiente con una determinata temperatura costante T_0 ed è in interazione termica ("contatto") con questo ambiente, allora assume anch'esso, secondo l'esperienza, la temperatura T_0 e mantiene la temperatura T_0 per tutti i tempi successivi.

Secondo la teoria molecolare del calore questa proposizione non vale rigorosamente, ma con una certa approssimazione — anche se essa è molto grande per tutti i sistemi che possono essere investigati direttamente. Piuttosto, se il sistema si è trovato per un tempo infinito nel suddetto ambiente, allora la probabilità W che in un istante arbitrariamente scelto il valore dell'energia del sistema si trovi fra gli estremi E ed $E + 1$ è dato da (§ 3, l.c.):

$$W = C e^{-\frac{E}{2\kappa T_0}} \omega(E),$$

dove C indica una costante. Questo valore è diverso da zero per qualunque E , ma ha un massimo per un certo E e assume per ogni valore sensibilmente più grande o più piccolo di E un valore molto piccolo — almeno per tutti i sistemi che possono essere investigati direttamente. Noi chiamiamo il sistema "serbatoio di calore" e diciamo in breve: l'espressione di cui sopra rappresenta la probabilità che l'energia del sistema trattato nel suddetto ambiente abbia il valore E . Secondo il risultato del paragrafo precedente si può anche scrivere:

$$W = C e^{\frac{1}{2\kappa} \left(S - \frac{E}{T_0} \right)},$$

^aSeguendo un'indicazione di BOLTZMANN, EINSTEIN chiama qui "isopicniche" le trasformazioni in cui si ha trasferimento di calore, ma non produzione o assorbimento di lavoro. [LP]

dove S indica l'entropia del serbatoio di calore.

Sia dato adesso un certo numero di serbatoi di calore che si trovano tutti nell'ambiente a temperatura T_0 . La probabilità che l'energia del primo serbatoio abbia il valore E_1 , quella del secondo il valore $E_2 \dots$ quella dell'ultimo il valore E_l , è allora, in una notazione facilmente comprensibile:

$$\mathfrak{W} = W_1 \cdot W_2 \dots W_l = C_1 \cdot C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\kappa} \left\{ \sum_1^l S - \frac{\sum_1^l E}{T_0} \right\}}. \quad (a)$$

Questi serbatoi possono ora entrare in interazione con una macchina la quale ultima percorre un processo ciclico. In questo processo ha luogo uno scambio di calore tra serbatoi di calore ed ambiente e tra macchina ed ambiente. Dopo il processo considerato siano l'energia e l'entropia dei sistemi siano date da

$$E'_1, E'_2 \dots E'_l,$$

e rispettivamente

$$S'_1, S'_2 \dots S'_l$$

Allo stato globale dei serbatoi di calore, definito da questi valori, è assegnata la probabilità:

$$\mathfrak{W}' = C_1 \cdot C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\kappa} \left(\sum_1^l S' - \frac{\sum_1^l E'}{T_0} \right)}. \quad (b)$$

Nel processo né lo stato dell'ambiente né lo stato della macchina si è modificato, poiché quest'ultima ha effettuato un processo ciclico.

Assumiamo adesso che stati di minore probabilità non seguano mai stati di maggiore probabilità, vale a dire:

$$\mathfrak{W}' \geq \mathfrak{W}.$$

Ma per il principio di conservazione dell'energia si ha:

$$\sum_1^l E = \sum_1^l E'.$$

Tenendo conto di questo, segue dalle equazioni (a) e (b):

$$\sum S' \geq \sum S.$$

§ 3. Sul significato della costante κ nella teoria cinetica dell'atomo.

Si consideri un sistema fisico il cui stato momentaneo è determinato completamente dalle variabili di stato

$$p_1, p_2 \dots p_n.$$

Quando il sistema considerato sta in “contatto” con un sistema con energia relativamente infinitamente più grande alla temperatura T_0 , allora la sua distribuzione degli stati è determinata dall’equazione:

$$dW = C e^{-\frac{E}{2\kappa T_0}} dp_1 \dots dp_n.$$

In questa equazione κ è una costante universale, il cui significato verrà adesso investigato.

Ponendo le basi della teoria cinetica dell’atomo si giunge al cammino seguente per dare un significato a questa costante, che si trova nei lavori di BOLTZMANN sulla teoria dei gas.

Siano le p_v le coordinate cartesiane $x_1 y_1 z_1, x_2 y_2 \dots, x_n y_n z_n$ e $\xi_1 \eta_1 \zeta_1, \xi_2 \eta_2 \dots, \xi_n \eta_n \zeta_n$ le velocità dell’unico atomo del sistema (concepito come un punto). Queste variabili di stato possono essere scelte in modo da soddisfare la condizione $\sum \partial \phi_v / \partial p_v = 0$ (l. c., § 2). Si ha allora:

$$E = \Phi(x_1 \dots x_n) + \sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2),$$

dove il primo termine denota l’energia potenziale del sistema, e il secondo la sua forza viva. Sia data ora una regione infinitamente piccola $dx_1 \dots dx_n$. Troviamo il valor medio della grandezza

$$\frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2),$$

che corrisponde a questa regione:^b

$$\begin{aligned} \bar{L}_v &= \frac{m}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2) \\ &= \frac{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots x_n)}{4\kappa T_0}} dx_1 \dots dx_n \int \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2) e^{-\frac{\sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)}{2\kappa T_0}} d\xi_1 \dots d\zeta_n}{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots x_n)}{4\kappa T_0}} dx_1 \dots dx_n \int e^{-\frac{\sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)}{2\kappa T_0}} d\xi_1 \dots d\zeta_n} \\ &= 3 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} m_v \xi_v^2 e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4\kappa T_0}} d\xi_v}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4\kappa T_0}} d\xi_v} = 3\kappa T_0. \end{aligned}$$

Questa grandezza è quindi indipendente dalla scelta della regione e dalla scelta dell’atomo, ed è quindi sostanzialmente il valor medio di questa quantità per l’atomo alla temperatura assoluta T_0 . La grandezza 3κ è quindi il rapporto del valor medio della forza viva di un atomo con la temperatura assoluta.²

La costante κ è inoltre strettamente collegata con il numero N delle molecole reali che sono contenute in una molecola nel senso dei chimici (peso equivalente riferito a un grammo di idrogeno come unità).

Se in effetti si ha una tale quantità di un gas perfetto, allora è noto, quando si prendano come unità il grammo e il centimetro, che

$$pv = RT, \quad \text{dove} \quad R = 8,31 \cdot 10^7.$$

^bQuesta formula presenta diversi refusi. Poiché sono comunque facili da correggersi, la lascio come sta. [LP]

²Cf. L. BOLTZMANN, *Vorl. über Gastheorie* 2. § 42. 1898.

Però, secondo la teoria cinetica dei gas, si ha

$$pv = \frac{2}{3}N\bar{L},$$

dove \bar{L} indica il valor medio della forza viva del moto di punto materiale di una molecola. Tenendo conto inoltre che

$$\bar{L} = \bar{L}_v,$$

si ottiene:

$$N \cdot 2\kappa = R.$$

La costante 2κ è quindi uguale al rapporto della costante R con il numero delle molecole contenute in un equivalente.

Se con O. E. MEYER si pone $N = 6,4 \cdot 10^{23}$, si ottiene $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-17}$.

§ 4. Significato generale della costante κ .

Sia un dato sistema in contatto con un sistema di energia relativamente infinitamente più grande e di temperatura T . La probabilità W che il valore di questa energia in un istante arbitrariamente scelto si trovi tra E ed $E + dE$ è:^c

$$dW = Ce^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE.$$

Per il valor medio \bar{E} di E si ottiene:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} CEe^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE.$$

Poiché inoltre

$$1 = \int_0^{\infty} Ce^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE,$$

si ha

$$\int_0^{\infty} (E - \bar{E})e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE = 0.$$

Derivando questa equazione rispetto a T , si ottiene:

$$\int_0^{\infty} \left(2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} + E\bar{E} - \bar{E}^2 \right) e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE = 0.^d$$

Questa equazione esprime il fatto che il valor medio della parentesi si annulla, quindi:

$$2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} = \bar{E}^2 - \overline{E\bar{E}}.$$

^cQui e in alcune delle equazioni seguenti, ωE dovrebbe essere $\omega(E)$. [LP]

^dNella parentesi, leggere E^2 al posto di \bar{E}^2 . [LP]

In generale il valore istantaneo E dell'energia differisce da \bar{E} per una certa quantità che chiamiamo "fluttuazione d'energia"; poniamo:

$$E = \bar{E} + \varepsilon.$$

Si ottiene quindi

$$\overline{E^2} - \bar{E}\bar{E} = \overline{\varepsilon^2} = 2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

La grandezza $\overline{\varepsilon^2}$ è una misura della stabilità termica del sistema; quanto più grande è $\overline{\varepsilon^2}$, tanto più piccola è questa stabilità.

La costante universale κ determina quindi la stabilità termica del sistema. La relazione che abbiamo trovato per ultima è interessante perché in essa non appare più nessuna grandezza che ricordi le ipotesi che stanno alla base della teoria.

Attraverso derivazioni ripetute si possono calcolare le grandezze $\overline{\varepsilon^3}$, $\overline{\varepsilon^4}$ ecc.

§ 5. Applicazione alla radiazione.

L'equazione trovata per ultima permetterebbe una determinazione esatta della costante universale κ se fosse possibile determinare il valor medio del quadrato delle fluttuazioni d'energia di un sistema; questo non è possibile allo stato attuale delle nostre conoscenze. Solo per sistemi fisici sperimentali di un solo tipo possiamo supporre che ci sia una fluttuazione d'energia osservabile; e precisamente per una cavità riempita con energia radiante.

Se in effetti una cavità riempita d'energia radiante è di dimensioni lineari che sono molto grandi rispetto alla lunghezza d'onda che corrisponde al massimo d'energia della radiazione alla temperatura in cui si trova, allora evidentemente l'ammontare della fluttuazione d'energia sarà in media molto piccolo rispetto al valor medio dell'energia radiante di questa cavità radiante. Al contrario, se la cavità radiante è dell'ordine di grandezza di quella lunghezza d'onda, allora la fluttuazione d'energia sarà dello stesso ordine di grandezza dell'energia della radiazione della cavità radiante.

Bisogna però obiettare che non possiamo affermare che una *cavità* radiante debba essere trattata come un *sistema* del tipo che abbiamo considerato, neanche quando sia stabilita l'applicabilità della teoria generale molecolare. Forse si dovrebbero considerare per esempio come variabili le pareti della cavità insieme con gli stati elettromagnetici di essa. Questi dettagli non vengono discussi qui dove si trattano solo ordini di grandezza.

Se ora poniamo nell'equazione trovata nel paragrafo precedente ^e

$$\overline{\varepsilon^2} = \overline{E^2},$$

e, secondo la legge di STEFAN-BOLTZMANN

$$\bar{E} = c\nu T^4,$$

^eNell'equazione che segue, $\overline{E^2}$ sta per $\overline{E^2}$. [LP]

dove v indica il volume in cm^3 e c la costante di questa legge, allora dobbiamo ottenere per $\sqrt[3]{v}$ un valore dell'ordine di grandezza della lunghezza d'onda corrispondente al massimo dell'energia di radiazione che corrisponde alla temperatura cui ci si riferisce.

Si ottiene:

$$\sqrt[3]{v} = \frac{2 \sqrt[3]{\frac{\kappa}{c}}}{T} = \frac{0,42}{T},$$

dove si è posto per κ il valore trovato dalla teoria cinetica dei gas e per c il valore $7,06 \cdot 10^{-15}$.

Se λ_m è la lunghezza d'onda del massimo d'energia della radiazione, l'esperienza ci fornisce

$$\lambda_m = \frac{0,293}{T}.$$

Si vede che tanto la forma della dipendenza dalla temperatura che l'ordine di grandezza di λ_m possono essere determinate correttamente dalla teoria generale molecolare del calore, e io credo che questa concordanza non può essere ascritta al caso, data la generalità delle nostre premesse.

Berna, 27 Marzo 1904

(Ricevuto il 29 Marzo 1904.)

Ann. Physik **14**, 354–362 (1904).

Un punto di vista euristico sull'emissione e trasformazione della luce.

C'è una profonda differenza formale tra la rappresentazione dei gas e di altri corpi ponderabili sviluppata dai fisici e la teoria di MAXWELL dei processi elettrodinamici nel cosiddetto spazio vuoto. Infatti, se da una parte consideriamo che lo stato di un corpo è completamente determinato dalle posizioni e velocità di un numero molto elevato, ma comunque finito, di atomi ed elettroni, abbiamo bisogno d'altra parte di alcune funzioni spaziali continue per specificare lo stato elettromagnetico di una regione di spazio, così che lo stato elettromagnetico di una regione di spazio non può essere descritto esaurientemente da un numero finito di grandezze. Secondo la teoria di MAXWELL, in tutti i fenomeni elettromagnetici, e quindi anche nella luce, bisogna concepire l'energia come una funzione continua dello spazio, mentre l'energia di un corpo ponderabile, secondo la concezione contemporanea dei fisici, deve essere rappresentata da una somma estesa agli atomi e agli elettroni. L'energia di un corpo ponderabile non può essere suddivisa in un numero arbitrariamente grande di termini arbitrariamente piccoli, mentre l'energia di un'onda luminosa emessa da una sorgente puntiforme, secondo la teoria della luce di MAXWELL (o in generale secondo qualunque teoria ondulatoria) si distribuisce con continuità su un volume sempre crescente.

La teoria ondulatoria basata su funzioni spaziali continue ha dato risultati superbi nella rappresentazione dei fenomeni puramente ottici e non sarà certamente sostituita da un'altra teoria. Bisogna però tenere presente che le osservazioni ottiche riguardano valori medi temporali, e non valori istantanei, e si può certamente pensare, nonostante la completa conferma sperimentale della teoria della diffrazione, riflessione, rifrazione, dispersione ecc., che la teoria della luce basata su funzioni spaziali continue conduca a contraddizio-

ni con l'esperienza, quando la si applichi ai fenomeni della produzione e trasformazione della luce.

Mi sembra in effetti che le osservazioni sulla "radiazione di corpo nero", fotoluminescenza, produzione dei raggi catodici mediante luce ultravioletta, e altri gruppi di fenomeni che s'incontrano rispettivamente nella produzione e nella trasformazione della luce possano apparire più comprensibili sotto l'ipotesi che l'energia della luce sia distribuita nello spazio in maniera discontinua. Sotto l'ipotesi che vogliamo considerare, quando un raggio di luce emesso da un punto si propaga, la sua energia non viene a essere distribuita con continuità in una regione di spazio via via crescente, ma rimane costituita da un numero finito di quanti d'energia localizzati in punti discreti nello spazio, che si muovono senza suddividersi e possono essere assorbiti od emessi solo tutti interi.

In ciò che segue riferirò la mia linea di pensiero ed esporrò i fatti che mi hanno condotto su questa via, nella speranza che il punto di vista così esposto possa essere considerato utile da alcuni ricercatori nelle loro investigazioni.

§ 1. Su una difficoltà che s'incontra nella teoria della "radiazione di corpo nero".

Adottiamo per il momento il punto di vista della teoria di MAXWELL e dell'elettrone e trattiamo il caso seguente. In uno spazio racchiuso da pareti completamente riflettenti si trovi un certo numero di molecole di gas e di elettroni che si possono muovere liberamente e che, quando vengono a trovarsi molto vicini l'uno all'altro, esercitano forze conservative l'uno sull'altro, cioè collidono come molecole secondo la teoria cinetica dei gas.¹ Si suppone inoltre che un certo numero di elettroni siano legati a punti dello spazio lontani l'uno dall'altro mediante forze proporzionali alla distanza e dirette verso questi punti. Anche questi elettroni entrano in interazione conservativa con le molecole e gli elettroni liberi quando questi ultimi vengono a trovarsi molto vicini. Chiamiamo "risonatori" gli elettroni legati a punti dello spazio; essi emettono ed assorbono onde elettromagnetiche di un determinato periodo.

Prescindiamo temporaneamente dalla radiazione emessa ed assorbita dai risonatori ed interessiamoci alle condizioni di equilibrio dinamico determinate dall'interazione (dagli urti) delle molecole e degli elettroni. La teoria cinetica dei gas fornisce per questo la condizione che l'energia cinetica media di un elettrone risonatore deve essere pari all'energia cinetica media del moto di traslazione di una molecola di gas. Se scomponiamo il moto dell'elettrone risonatore in tre moti oscillatori reciprocamente perpendicolari, otteniamo per il valor medio \bar{E} dell'energia di un tale moto oscillatorio rettilineo

$$\bar{E} = \frac{R}{N} T,$$

¹Questa ipotesi è equivalente alla supposizione che l'energia cinetica media delle molecole di gas e degli elettroni siano uguali l'una all'altra all'equilibrio termico. È noto che il sig. DRUDE ha derivato per via teorica con l'aiuto di quest'ultima supposizione il comportamento della conduttività elettrica e termica dei metalli.

dove R indica la costante universale dei gas, N il numero di “vere molecole” in un grammo equivalente e T la temperatura assoluta. Ora l’energia \bar{E} , stante l’uguaglianza della media temporale dell’energia cinetica e di quella potenziale del risonatore, è pari a $2/3$ dell’energia cinetica di una molecola libera di gas monoatomico. Se adesso per qualche causa — nel nostro caso tramite processi di radiazione — l’energia di un risonatore viene a possedere un valor medio temporale maggiore o minore di \bar{E} , gli urti con gli elettroni e le molecole libere produrranno un rilascio di energia al gas o rispettivamente un assorbimento di energia dal gas che differisce in media da zero. Quindi nel caso considerato l’equilibrio dinamico è possibile solo se ogni risonatore possiede l’energia media \bar{E} .

Facciamo adesso una considerazione simile rispetto all’interazione dei risonatori e della radiazione che si trova nello spazio. Il sig. PLANCK ha derivato le condizioni di equilibrio dinamico per questo caso² sotto l’ipotesi che la radiazione possa essere trattata come un processo assolutamente disordinato.³ Egli ha trovato

$$\bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^2} \rho_\nu.$$

Qui \bar{E}_ν è l’energia media (per componente dell’oscillazione) di un risonatore di frequenza propria ν , L la velocità della luce, ν la frequenza e $\rho_\nu d\nu$ è l’energia per unità di volume di quella parte della radiazione la cui frequenza giace tra ν e $\nu + d\nu$.

Poiché l’energia della radiazione di frequenza ν in uno stato stazionario non deve né aumentare né diminuire, si deve avere

$$\frac{R}{N} T = \bar{E} = \bar{E}_\nu = \frac{L^3}{8\pi\nu^3} \rho_\nu,$$

$$\rho_\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi\nu^3}{L^3} T.$$

²M. PLANCK, *Ann. d. Phys.* **1**. p. 99. 1900.

³Questa ipotesi può essere formulata nel modo seguente. Sviluppiamo in serie di FOURIER la componente Z della forza elettrica (Z) in un dato punto dello spazio considerato, tra gli estremi temporali $t = 0$ e $t = T$ (dove T indica un tempo molto grande rispetto a tutti i periodi delle oscillazioni che si debbono considerare). Si ottiene

$$Z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} A_\nu \sin\left(2\pi\nu \frac{t}{T} + \alpha_\nu\right),$$

dove $A_\nu \geq 0$ e $0 \leq \alpha_\nu \leq 2\pi$. Se ora supponiamo di valutare per lo stesso punto dello spazio questo sviluppo arbitrariamente spesso in istanti iniziali scelti a caso, otterremo diversi sistemi di valori per le grandezze A_ν e α_ν . Quindi le diverse combinazioni di valori delle grandezze A_ν e α_ν avranno una distribuzione di probabilità dW della forma

$$dW = f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) dA_1 dA_2 \dots d\alpha_1 d\alpha_2 \dots$$

Allora la radiazione è assolutamente disordinata quando

$$f(A_1, A_2, \dots, \alpha_1, \alpha_2, \dots) = F_1(A_1)F_2(A_2) \dots f_1(\alpha_1)f_2(\alpha_2) \dots,$$

cioè quando la probabilità di un valore dato di una delle grandezze A o α è indipendente dai valori assunti dalle altre grandezze A o α . Quanto meglio è soddisfatta la condizione che le singole coppie di grandezze A_ν e α_ν dipendano dai processi di emissione ed assorbimento di *specifici* risonatori, tanto migliore diviene l’approssimazione di considerare la radiazione come “assolutamente disordinata” nel caso da noi trattato.

Questa conclusione derivata dalla condizione di equilibrio dinamico non solo è in disaccordo con l'esperienza, ma implica anche che nel nostro approccio non si può neanche parlare di una distribuzione ben definita dell'energia fra etere e materia. Infatti, quanto più viene estesa la regione delle frequenze dei risonatori, tanto più grande diventa l'energia radiante dello spazio, e otteniamo al limite

$$\int_0^{\infty} \rho_{\nu} d\nu = \frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} T \int_0^{\infty} \nu^2 d\nu = \infty.$$

§ 2. Sulla definizione dei quanti elementari di Planck.

Vogliamo mostrare in ciò che segue che la definizione dei quanti elementari introdotta dal sig. PLANCK è indipendente in una certa misura dalla sua teoria della "radiazione di corpo nero".

La formula di PLANCK per ρ_{ν} , che è in accordo con tutti gli esperimenti effettuati finora, ha la forma⁴

$$\rho_{\nu} = \frac{\alpha \nu^3}{e^{\beta \nu / T} - 1},$$

dove

$$\begin{aligned} \alpha &= 6.10 \cdot 10^{-56}, \\ \beta &= 4.866 \cdot 10^{-11}. \end{aligned}$$

Per grandi valori di T/ν , cioè per grandi lunghezze d'onda e densità di radiazione, questa formula diventa al limite

$$\rho_{\nu} = \frac{\alpha}{\beta} \nu^2 T.$$

Si riconosce che questa formula è in accordo con quella sviluppata nel § 1 dalla teoria di MAXWELL e dell'elettrone. Confrontando i coefficienti di entrambe le formule si ottiene

$$\frac{R}{N} \frac{8\pi}{L^3} = \frac{\alpha}{\beta},$$

ovvero

$$N = \frac{\beta}{\alpha} \frac{8\pi R}{L^3} = 6.17 \cdot 10^{23},$$

cioè che un atomo d'idrogeno pesa $1/N$ grammi = $1.62 \cdot 10^{-24}$ g. Questo è esattamente il valore trovato dal sig. PLANCK, che è in soddisfacente accordo con valori di questa grandezza trovati per altre vie.

Giungiamo così alla conclusione che le basi teoriche che utilizziamo sono tanto più utili quanto maggiori sono la densità d'energia e la lunghezza d'onda di una radiazione; ma che esse falliscono completamente per piccole lunghezze d'onda e piccole densità di radiazione.

In ciò che segue la "radiazione di corpo nero" sarà trattata sulla base dell'esperienza senza definire un modello della produzione e della propagazione della luce.

⁴M. PLANCK, *Ann. d. Phys.* 4. p. 561. 1901.

§3. Sull'entropia della radiazione.

La trattazione che segue è contenuta in un noto lavoro del sig. W. WIEN e trova posto qui solo per completezza.

Sia data una radiazione che occupa il volume v . Supponiamo che le proprietà osservabili della radiazione siano totalmente determinate quando sia data la densità di radiazione ρ per tutte le frequenze.⁵ Poiché radiazioni di frequenze diverse possono essere considerate separabili senza compiere lavoro o cedere calore, l'entropia della radiazione può essere rappresentata nella forma

$$S = v \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu,$$

dove φ indica una funzione delle variabili ρ e ν . La funzione φ può essere ridotta a una funzione di una sola variabile imponendo che l'entropia della radiazione non cambi per una compressione adiabatica della radiazione fra pareti riflettenti. Non vogliamo però seguire qui questo argomento, ma piuttosto domandarci come si possa determinare φ dalla legge della radiazione di corpo nero.

Per la "radiazione di corpo nero" ρ è una funzione di ν che corrisponde al massimo dell'entropia per un dato valore dell'energia, cioè tale che

$$\delta \int_0^{\infty} \varphi(\rho, \nu) d\nu = 0,$$

quando

$$\delta \int_0^{\infty} \rho d\nu = 0.$$

Da ciò segue che per qualunque scelta della $\delta\rho$ come funzione di ν si ha

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\rho} - \lambda \right) \delta\rho d\nu = 0,$$

dove λ è indipendente da ν . Quindi $\delta\varphi/\delta\rho$ è indipendente da ν per la radiazione di corpo nero.

Per l'incremento dT di temperatura di una radiazione di corpo nero di volume $v = 1$ vale l'equazione

$$dS = \int_{\nu=0}^{\nu=\infty} \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} d\rho d\nu,$$

ovvero, dato che $\partial\varphi/\partial\rho$ è indipendente da ν ,

$$dS = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} dE.$$

Dato che E è uguale al calore assorbito e il processo è reversibile, si ha anche

$$dS = \frac{1}{T} dE.$$

⁵Questa ipotesi è arbitraria. Naturalmente potremo mantenere questa ipotesi, che è la più semplice, solo fin tanto che l'esperimento non ci costringa ad abbandonarla.

Confrontando, si ottiene

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} = \frac{1}{T}.$$

Questa è la legge della radiazione di corpo nero. Si può quindi ottenere dalla funzione φ la legge della radiazione di corpo nero e viceversa determinare la funzione φ da quest'ultima tramite integrazione, tenendo conto che φ si annulla per $\rho = 0$.

§ 4. Espressione dell'entropia della radiazione monocromatica nel limite di piccole densità di radiazione.

Dalle osservazioni fatte finora sulla "radiazione di corpo nero" si ottiene che la legge originariamente proposta dal sig. W. WIEN per la "radiazione di corpo nero"

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T}$$

non è valida esattamente. Essa è stata però completamente confermata dagli esperimenti per grandi valori di ν / T . Poniamo questa formula alla base dei nostri calcoli, tenendo però a mente che i nostri risultati valgono solo entro certi limiti.

Da questa formula si ottiene immediatamente

$$\frac{1}{T} = -\frac{1}{\beta \nu} \log \frac{\rho}{\alpha \nu^3}$$

e sfruttando la relazione ottenuta nel paragrafo precedente

$$\varphi(\rho, \nu) = -\frac{\rho}{\beta \nu} \left[\log \frac{\rho}{\alpha \nu^3} - 1 \right].$$

Sia data ora una radiazione di energia E , la cui frequenza giace fra ν e $\nu + d\nu$. Questa radiazione occupi il volume ν . L'entropia di questa radiazione è

$$S = \nu \varphi(\rho, \nu) d\nu = -\frac{E}{\beta \nu} \left[\log \frac{E}{\nu \alpha \nu^3 d\nu} - 1 \right].$$

Limitiamoci a considerare la dipendenza dell'entropia dal volume occupato dalla radiazione, e indichiamo con S_0 l'entropia della radiazione quando essa occupa il volume ν_0 . Si ha allora

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \log \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right).$$

Questa equazione mostra che l'entropia di una radiazione monocromatica di densità abbastanza piccola varia in funzione del volume con la stessa legge dell'entropia di un gas perfetto o di una soluzione diluita. In ciò che segue interpreteremo l'equazione così trovata sulla base del principio introdotto in fisica dal sig. BOLTZMANN, secondo cui l'entropia di un sistema è una funzione della probabilità del suo stato.

§ 5. Studio della dipendenza dal volume dell'entropia dei gas e delle soluzioni diluite mediante la teoria molecolare.

Nel calcolo dell'entropia mediante la teoria molecolare si usa spesso la parola "probabilità" in un significato che non corrisponde alla definizione di probabilità che viene data nel calcolo delle probabilità. In particolare i "casi di uguale probabilità" sono spesso stabiliti in casi in cui il quadro teorico utilizzato basta a fornire una deduzione al posto di quella posizione ipotetica. In un lavoro a ciò dedicato mostrerò che si può fare del tutto a meno della "probabilità statistica" nel trattamento dei processi termici e spero di superare così una difficoltà logica che impedisce ancora la derivazione del principio di BOLTZMANN. Però saranno fornite qui solo delle formulazioni generali e le loro applicazioni a casi del tutto particolari.

Quando ha senso parlare della probabilità dello stato di un sistema, e quando inoltre si concepisce ogni incremento di entropia come il passaggio a uno stato più probabile, allora l'entropia S_1 di un sistema è una funzione della probabilità W_1 del suo stato istantaneo. Se sono dati quindi due sistemi S_1 e S_2 non in interazione fra di loro, si può porre

$$\begin{aligned}S_1 &= \varphi_1(W_1), \\S_2 &= \varphi_2(W_2).\end{aligned}$$

Se si trattano questi sistemi come un sistema singolo di entropia S e probabilità W , si ottiene

$$S = S_1 + S_2 = \varphi(W)$$

e

$$W = W_1 \cdot W_2.$$

L'ultima equazione esprime il fatto che gli stati dei due sistemi sono eventi mutuamente indipendenti.

Da queste equazioni segue

$$\varphi(W_1 \cdot W_2) = \varphi_1(W_1) + \varphi_2(W_2)$$

e quindi, finalmente

$$\begin{aligned}\varphi_1(W_1) &= C \log(W_1) + \text{const.}, \\ \varphi_2(W_1) &= C \log(W_2) + \text{const.}, \\ \varphi(W) &= C \log(W) + \text{const.}\end{aligned}$$

La grandezza C è quindi una costante universale; essa ha, come segue dalla teoria cinetica dei gas, il valore R/N , dove le costanti R e N hanno lo stesso significato riportato più sopra. Se adesso S_0 rappresenta l'entropia di un determinato stato iniziale del sistema trattato e W la probabilità relativa di uno stato di entropia S , otteniamo in generale

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \log W.$$

Trattiamo adesso il seguente caso particolare. Siano dati in un volume ν_0 un certo numero (n) di punti mobili (p.es., molecole) a cui limitiamo le nostre considerazioni. Oltre ad esse si possono trovare nella regione anche un numero arbitrario di altri punti mobili di qualche altra sorta. Non facciamo supposizioni sulla legge secondo cui i punti considerati si muovono nello spazio, tranne che questo movimento non faccia differenze fra nessuna regione dello spazio (e nessuna direzione) e le altre. Supponiamo inoltre che il numero di particelle considerate (quelle menzionate per prime) sia così piccolo che esse possano essere considerate puntiformi riguardo alle loro mutue interazioni.

Il sistema considerato, che per esempio può essere un gas perfetto o una soluzione diluita, possiede una certa entropia S_0 . Supponiamo di trasferire tutti gli n punti mobili in una regione del volume ν_0 di grandezza ν , senza per altro cambiare le altre proprietà del sistema. Evidentemente questo stato avrà un altro valore (S) dell'entropia, e vogliamo determinare adesso la variazione di entropia mediante il principio di BOLTZMANN.

Ci domandiamo: quanto è grande la probabilità dell'ultimo stato considerato rispetto a quello originale? Oppure: quanto è grande la probabilità che in un momento arbitrariamente scelto tutti i punti mobili e indipendenti posti nel volume ν_0 si trovino nel volume ν ?

Per questa probabilità, che è una "probabilità statistica", si ottiene evidentemente il valore

$$W = \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^n ;$$

si ottiene quindi con l'applicazione del principio di BOLTZMANN:

$$S - S_0 = R \left(\frac{n}{N} \right) \log \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right).$$

È degno di nota che non è necessario fare alcuna ipotesi sulla legge secondo cui si muovono le molecole per derivare questa equazione, da cui si possono derivare facilmente mediante la termodinamica la legge di BOYLE-GAY-LUSSAC e l'analoga legge della pressione osmotica.⁶

⁶Detta E l'energia del sistema, si ottiene

$$-d(E - TS) = p d\nu = T dS = R \frac{n}{N} \frac{d\nu}{\nu};$$

quindi

$$p\nu = R \frac{n}{N} T.$$

§ 6. Interpretazione dell'espressione della dipendenza dell'entropia della radiazione monocromatica dal volume secondo il principio di Boltzmann.

Nel § 4 abbiamo trovato l'espressione seguente per la dipendenza dell'entropia della radiazione monocromatica dal volume:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta v} \log \left(\frac{v}{v_0} \right).$$

Se scriviamo questa formula nella maniera seguente:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \log \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta v}} \right]$$

e la confrontiamo con la formula generale che esprime il principio di BOLTZMANN

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \log W,$$

raggiungiamo la seguente conclusione:

Data una radiazione monocromatica di frequenza ν ed energia E contenuta nel volume ν_0 (fra pareti riflettenti), la probabilità che in un momento preso a caso l'intera energia radiante sia contenuta nel sottovolume ν di ν_0 vale

$$W = \left(\frac{\nu}{\nu_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}}.$$

Quindi possiamo inoltre concludere che:

La radiazione monocromatica di bassa densità (entro il regime di validità della formula di radiazione di WIEN) si comporta dal punto di vista della teoria del calore come se fosse costituita da quanti d'energia mutuamente indipendenti di grandezza pari a $R\beta\nu/N$.

Vogliamo ancora confrontare la grandezza media dei quanti d'energia della "radiazione di corpo nero" con l'energia cinetica media del moto del centro di massa di una molecola alla temperatura data. Quest'ultima vale $\frac{3}{2}(R/N)T$, mentre per la grandezza media del quanto d'energia sulla base della formula di WIEN si ottiene

$$\frac{\int_0^\infty \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T} d\nu}{\int_0^\infty \frac{N}{R\beta \nu} \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu / T} d\nu} = 3 \frac{R}{N} T.$$

Dato che la radiazione monocromatica (di densità adeguatamente bassa) si comporta per quanto riguarda la dipendenza dell'entropia dal volume come un mezzo discontinuo costituito da quanti d'energia della grandezza $R\beta\nu/N$ è naturale domandarci se anche le leggi della produzione e trasformazione della luce siano diseguate come se la luce fosse costituita da quanti d'energia di questo tipo. Ci occuperemo nel seguito di questa questione.

§ 7. Sulla regola di Stokes.

Supponiamo che della luce monocromatica venga trasformata mediante fotoluminescenza in luce di un'altra frequenza, e che secondo il risultato che abbiamo ottenuto, che tanto la luce incidente che quella prodotta sia costituita da quanti d'energia di grandezza $(R/N)\beta\nu$, dove ν è la frequenza corrispondente. Ogni quanto d'energia incidente di frequenza ν_1 viene assorbito e costituisce — almeno per densità abbastanza basse dei quanti d'energia incidente — una causa indipendente per la produzione di un quanto di luce della frequenza ν_2 ; eventualmente possono essere prodotti allo stesso tempo, per l'assorbimento del quanto di luce incidente, anche ulteriori quanti di luce della frequenza ν_2, ν_3 ecc., così come energia di altra forma (p.es., calore). È indifferente precisare mediante quale tipo di processo si raggiunga il risultato finale. Dato che non si può considerare la sostanza fotoluminescente come una sorgente costante d'energia, secondo il principio di conservazione l'energia dei quanti di luce prodotti non può essere maggiore di quella dei quanti di luce incidenti; quindi deve valere la condizione

$$\frac{R}{N}\beta\nu_2 \leq \frac{R}{N}\beta\nu_1$$

ovvero

$$\nu_2 \leq \nu_1.$$

Questa è la nota regola di STOKES.

È importante sottolineare che la quantità di luce prodotta dall'eccitazione con una debole illuminazione, a parità di altre condizioni, deve essere proporzionale all'intensità della luce eccitante, poiché ciascun quanto di luce eccitante produrrà un processo elementare del tipo evocato più sopra, indipendentemente dall'azione degli altri quanti d'energia eccitanti. In particolare non ci sarà un limite inferiore per l'intensità della luce eccitante, al disotto del quale la luce non abbia più la possibilità di eccitare.

Possiamo pensare di trovare deviazioni dalla regola di STOKES, secondo la concezione qui esposta, nei seguenti casi:

1. Quando il numero per unità di volume di quanti d'energia coinvolti contemporaneamente nella trasformazione è così grande che un quanto d'energia della luce prodotta può ottenere la sua energia da più quanti d'energia incidenti;
2. Quando la luce incidente (o prodotta) non è della costituzione energetica di una "radiazione di corpo nero" nel dominio di validità della legge di WIEN, quindi quando, p.es., la luce eccitante viene prodotta da un corpo di temperatura così elevata che la legge di WIEN non valga per le lunghezze d'onda considerate.

La possibilità appena menzionata è di particolare interesse. Secondo la concezione qui sviluppata non è infatti da escludere che una "radiazione non-WIEN", anche a minore densità, si comporti dal punto di vista energetico in modo diverso da una "radiazione di corpo nero" al di fuori della regione di validità della legge di WIEN.

§ 8. Sulla produzione di raggi catodici tramite l'illuminazione di corpi solidi.

La concezione consueta che l'energia della luce sia distribuita con continuità nello spazio irradiato si trova in particolari difficoltà, stabilite in un innovativo lavoro del sig. LENARD,⁷ quando si cerchi di spiegare l'effetto fotoelettrico.

Secondo la concezione che la luce eccitante è costituita da quanti d'energia di grandezza $(R/N)\beta\nu$, ci si può rappresentare la produzione di raggi catodici da parte della luce nel modo seguente. Nello strato superficiale del corpo entrano quanti d'energia, e la loro energia viene trasformata almeno in parte in energia cinetica degli elettroni. L'ipotesi più semplice è che un quanto d'energia ceda tutta la sua energia a un singolo elettrone; supporremo che ciò avvenga. Non si può però escludere che gli elettroni ricevano solo in parte l'energia del quanto di luce. Un elettrone dotato d'energia cinetica all'interno del corpo avrà consumato una parte della sua energia cinetica quando raggiunge la superficie. Inoltre bisogna supporre che ciascun elettrone, abbandonando il corpo, deve cedere una quantità P di lavoro (caratteristica del corpo). Gli elettroni che abbandonano il corpo con la velocità perpendicolare più grande sono quelli la cui velocità è tutta diretta normalmente alla superficie. L'energia cinetica di questi elettroni è

$$\frac{R}{N}\beta\nu - P.$$

Se il corpo è caricato al potenziale Π ed è circondato da conduttori a potenziale nullo, e Π appena tanto grande da bloccare la corrente elettrica del corpo, si deve avere

$$\Pi\epsilon = \frac{R}{N}\beta\nu - P,$$

dove ϵ è la massa elettrica dell'elettrone, oppure

$$\Pi E = R\beta\nu - P',$$

dove E indica la carica di un grammoequivalente di uno ione univalente e P' il potenziale di questa quantità di elettricità negativa a contatto con il corpo.⁸

Ponendo $E = 9.6 \cdot 10^3$, allora $\Pi \cdot 10^{-8}$ è il potenziale in Volt assunto da un corpo nel vuoto quando viene irradiato.

Adesso, per vedere se la relazione ottenuta si accorda con l'esperienza in ordine di grandezza, poniamo $P' = 0$, $\nu = 1.03 \cdot 10^{15}$ (cioè al limite dello spettro solare verso l'ultravioletto) e $\beta = 4.866 \cdot 10^{-11}$. Otteniamo $\Pi \cdot 10^7 = 4.3$ Volt, un risultato che corrisponde in ordine di grandezza ai risultati del sig. LENARD.⁹

⁷P. LENARD, *Ann. d. Phys.* **8**. p. 169. e 170. 1902.

⁸Se supponiamo che il singolo elettrone deve essere liberato da una molecola neutra mediante l'applicazione di un certo lavoro da parte della luce, non è necessario cambiare nulla alla condizione qui riportata; solo P' sarà allora espresso come somma di due termini.

⁹P. LENARD, *Ann. d. Phys.* **8**. p. 165 e 184. Tav. I, Fig. 2. 1902.

Se la formula derivata è corretta, riportando Π in funzione della frequenza della luce eccitante in coordinate cartesiane si deve ottenere una retta la cui pendenza è indipendente dalla natura della sostanza considerata.

La nostra concezione, per quanto vedo, non è in contraddizione con le proprietà dell'effetto fotoelettrico osservate dal sig. LENARD. Se ciascun quanto d'energia della luce eccitante cede la sua energia agli elettroni indipendentemente da tutti i rimanenti, la distribuzione di velocità degli elettroni, cioè la qualità della radiazione catodica prodotta, sarà indipendente dall'intensità della luce eccitante; d'altra parte il numero degli elettroni che lasciano il corpo sarà proporzionale, a parità di altre condizioni, all'intensità della luce eccitante.¹⁰

Riguardo ai limiti di validità presumibili delle relazioni quantitative ottenute si possono fare osservazioni simili a quelle fatte più sopra riguardo alle probabili deviazioni dalla regola di STOKES.

In ciò che precede si è supposto che l'energia di almeno una parte di un quanto d'energia della luce incidente venga ceduta totalmente ad un singolo elettrone. Se non si fa questa ipotesi, si ottiene invece della relazione ottenuta più sopra la seguente formula:

$$\Pi E + P' \leq R\beta\nu.$$

Per la luminescenza catodica, che corrisponde al processo inverso di quello trattato più sopra, si ottiene mediante un trattamento analogo:

$$\Pi E + P' \geq R\beta\nu.$$

Nelle sostanze investigate dal sig. LENARD PE è sempre maggiore di $R\beta\nu$, dato che la tensione che i raggi catodici debbono superare per produrre una luce appena visibile vale in alcuni casi alcune centinaia, in altri migliaia di Volt.¹¹ Si deve quindi supporre che l'energia cinetica di un singolo elettrone venga utilizzata per la produzione di molti quanti di energia luminosa.

§ 9. Sulla ionizzazione dei gas mediante luce ultravioletta.

Dovremo supporre che nella ionizzazione di un gas mediante luce ultravioletta ciascun quanto di energia luminosa assorbito venga utilizzato per la ionizzazione di una singola molecola di gas. Da questo segue immediatamente che il lavoro di ionizzazione (cioè il lavoro teoricamente necessario per la ionizzazione) di una molecola non può essere più grande dell'energia di un quanto d'energia luminosa efficacemente assorbito. Indicando con J il lavoro (teorico) di ionizzazione per grammoequivalente, si deve quindi avere

$$R\beta\nu \geq J.$$

¹⁰P. LENARD, *l. c.* p. 150 e p. 166-168.

¹¹P. LENARD, *Ann. d. Phys.* **12.** p. 469. 1903.

Secondo le misure di LENARD la lunghezza d'onda efficace più grande per l'aria vale circa $1.9 \cdot 10^{-5}$ cm, e quindi

$$R\beta\nu \geq 6.4 \cdot 10^{12} \text{erg} \geq J.$$

Si può ottenere un limite superiore al lavoro di ionizzazione anche dalla tensione di ionizzazione in gas rarefatti. Secondo J. STARK¹² la minima tensione di ionizzazione misurata (su anodi di platino) per l'aria vale circa 10 Volt.¹³ Si ottiene quindi per J il limite superiore $9.6 \cdot 10^{12}$, che è prossimo a quello appena trovato. Si ottiene anche un'altra conseguenza la cui verifica sperimentale mi sembra essere ancora più importante. Se ciascun quanto d'energia luminosa assorbito ionizza una molecola, deve valere la seguente relazione fra la quantità L di luce assorbita e il numero j delle corrispondenti grammomolecole ionizzate:

$$j = \frac{L}{R\beta\nu}.$$

Questa relazione, se la nostra concezione corrisponde a verità, deve valere per ogni gas che non mostri un assorbimento percepibile associato alla ionizzazione (per la lunghezza d'onda considerata).

Berna, 17 Marzo 1905.

(Ricevuto il 18 Marzo 1905.)

Ann. Physik **17**, 132–148 (1905).

r

¹²J. STARK, *Die Elektrizität in Gasen* p. 57. Leipzig 1902.

¹³All'interno del gas la tensione di ionizzazione per ioni negativi è in genere cinque volte più grande.

Teoria dell'opalescenza dei fluidi omogenei e delle miscele fluide in prossimità del punto critico

SMOLUCHOWSKI ha mostrato in un importante lavoro teorico¹ che l'opalescenza dei fluidi in prossimità del punto critico, così come l'opalescenza delle miscele fluide in prossimità della composizione e della temperatura critiche, possono essere spiegate in modo semplice dal punto di vista della teoria molecolare del calore. Questa spiegazione si basa sulla seguente conseguenza generale del principio di BOLTZMANN che connette entropia e probabilità: Un sistema fisico isolato dall'esterno percorre nel corso di un tempo infinitamente lungo tutti gli stati compatibili con il valore (costante) della sua energia. La probabilità statistica di uno stato è quindi sensibilmente diversa da zero solo quando il lavoro che è necessario fornire per la produzione dello stato a partire dallo stato di equilibrio termodinamico ideale è dello stesso ordine di grandezza dell'energia cinetica di una molecola monoatomica alla temperatura considerata.

Quando basta un lavoro così piccolo per produrre, in uno spazio del fluido dell'ordine di grandezza di un cubo della lunghezza d'onda, una densità sensibilmente diversa dalla media del fluido o rispettivamente una composizione della miscela sensibilmente diversa dalla composizione media, allora si deve evidentemente manifestare l'opalescenza (fenomeno di TYNDALL). SMOLUCHOWSKI ha mostrato che questa condizione si verifica effettivamente in prossimità del punto critico; tuttavia non ha fornito nessun calcolo esatto della quantità di luce diffusa lateralmente dall'opalescenza. Questa lacuna verrà colmata in ciò che segue.

¹M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. **23**, p. 205–226, 1908.

§ 1. Generalità sul principio di Boltzmann.

Il principio di BOLTZMANN può essere espresso dall'equazione

$$S = \frac{R}{N} \log W + \text{const.} \quad (5.1)$$

I simboli hanno questo significato:

R è la costante dei gas,

N è il numero di molecole in una grammolecola,

S è l'entropia,

W è la grandezza che si è soliti chiamare "probabilità" dello stato cui spetta l'entropia S .

Di solito si pone W come uguale al numero delle possibili maniere diverse (complesioni) in cui si può pensare che venga realizzato lo stato del sistema considerato, che, nel senso della teoria molecolare, è incompletamente definito dai valori delle quantità osservabili. Per poter calcolare W c'è bisogno di una teoria *completa* (cioè una teoria meccanica-molecolare completa) del sistema considerato. Quindi ci si può evidentemente domandare se secondo questa concezione il principio di BOLTZMANN *da solo*, cioè senza una teoria meccanica-molecolare *completa* o comunque tale da rappresentare completamente i processi elementari (teoria elementare) abbia un qualche significato. L'equazione (1) appare priva di contenuto senza l'aggiunta di una teoria elementare, o — come si può anche dire — da un punto di vista fenomenologico.

Tuttavia il principio di BOLTZMANN possiede un contenuto indipendente da una qualunque teoria elementare, se si accetta e si generalizza, a partire dalla cinetica molecolare, l'asserzione che l'irreversibilità dei processi fisici è solo apparente.

In effetti, si determini lo stato di un sistema in senso fenomenologico mediante le quantità osservabili in linea di principio $\lambda_1, \dots, \lambda_n$. A ogni stato Z corrisponde una combinazione di valori di queste variabili. Se il sistema è isolato dall'esterno, allora la sua energia è invariante nel tempo — e in generale non lo sarà nessun'altra funzione di queste variabili. Consideriamo tutti gli stati del sistema compatibili con questo valore dell'energia e indichiamoli con Z_1, \dots, Z_ℓ . Se l'irreversibilità dei processi non è fondamentale, questi stati vengono ripetutamente percorsi dal sistema nel corso del tempo. Con questa ipotesi, possiamo parlare di probabilità del singolo stato nel senso seguente. Si pensi di osservare il sistema durante un tempo estremamente lungo Θ e di determinare la parte τ_1 del tempo Θ in cui il sistema ha lo stato Z_1 : allora τ_1/Θ è la probabilità dello stato Z_1 . Le probabilità degli stati rimanenti Z sono ottenute in maniera analoga. Dobbiamo adesso spiegare l'irreversibilità apparente, seguendo BOLTZMANN, supponendo che gli stati possiedano probabilità diverse, e che il sistema tenda a passare a stati di probabilità più elevata quando si trovi ad essere in uno stato di probabilità relativamente più piccola. Si spiega dunque l'apparente regolarità dei processi irreversibili supponendo che le probabilità dei singoli stati Z sono di *ordini di grandezza diversi*, così che se il sistema sta in un determinato stato Z , passerà praticamente sempre in *uno in particolare* fra gli stati ad esso vicini, a causa della sua probabilità enormemente più grande rispetto agli altri stati accessibili da Z .

La probabilità così ottenuta, per la cui definizione non è necessaria alcuna teoria elementare, è quella la cui relazione con l'entropia è espressa dall'equazione (1). È facile vedere che l'equazione (1) deve valere effettivamente per la probabilità così definita. In effetti, l'entropia è una funzione che (entro il campo di validità della termodinamica) non diminuisce per nessun processo in cui il sistema rimane isolato. Ci sono sì altre funzioni che possiedono questa proprietà; ma sono tutte, quando l'energia E è l'unica funzione del sistema invariante nel tempo, della forma $\varphi(S, E)$, dove $\partial\varphi/\partial S$ è sempre positivo. Poiché anche la probabilità W è una funzione che non diminuisce per alcun processo, allora anche W è una funzione solo di S e di E , o — se vengono confrontati solo stati di uguale energia — una funzione della sola S . Si può così dire che l'equazione (1) esprime la sola possibile relazione fra S e W , a partire dall'asserzione che l'entropia di un sistema totale costituito da sottosistemi è uguale alla somma dell'entropia dei sottosistemi. Si può quindi provare l'equazione (1) per tutti gli stati Z che appartengono allo stesso valore dell'energia.

A questa concezione del principio di BOLTZMANN si può formulare la seguente obiezione. Non si può parlare della probabilità statistica di uno *stato*, ma solo di una *regione di stati*. Questa è definita da una porzione g della "superficie d'energia" $E(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = 0$.^a Evidentemente W si riduce a zero insieme con l'estensione della regione scelta della superficie d'energia. Questo renderebbe totalmente priva di significato l'equazione (1), se non fosse per la natura veramente speciale della relazione fra S e W . In effetti nella (1) appare $\log W$ moltiplicato per il fattore molto piccolo R/N . Se supponiamo W associato a una regione G_w così grande che le sue dimensioni siano quasi al limite del percepibile, allora $\log W$ avrà un valore ben definito. Se adesso la regione viene ristretta di un fattore e^{10} , allora il secondo membro viene diminuito solo della quantità estremamente piccola $10(R/N)$ a causa della diminuzione del volume della regione. Allora, se le dimensioni della regione vengono scelte piccole rispetto alle dimensioni osservabili, e tuttavia tanto grandi, che $R/N \log G_w/G$ è numericamente di grandezza trascurabile, allora l'equazione (1) possiede un significato sufficientemente preciso.

Abbiamo supposto finora che $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ identifichino *completamente*, in senso fenomenologico, lo stato del sistema trattato. L'equazione (1) mantiene tuttavia il suo intero significato quando valutiamo la probabilità di uno stato definito, in senso fenomenologico, solo parzialmente. Supponiamo infatti di voler valutare la probabilità di uno stato definito da valori determinati di $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$ (dove $\nu < n$), mentre i valori di $\lambda_{\nu+1}, \dots, \lambda_n$ ^b restano indeterminati. Fra tutti gli stati con i valori $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$, i valori di $\lambda_{\nu+1}, \dots, \lambda_n$ che rendono massima l'entropia del sistema, con $\lambda_1, \dots, \lambda_\nu$ fissati, saranno di gran lunga i più frequenti. L'equazione (1) varrà quindi fra questo valore massimo dell'entropia e la probabilità di *questo* stato.

^aDovrebbe essere $E(\lambda_1, \dots, \lambda_n) = E$. [LP]

^bDovrebbe essere $\lambda_{\nu+1}, \dots, \lambda_n$. [LP]

§ 2. Sulle deviazioni da uno stato d'equilibrio termodinamico.

Adesso vogliamo trarre, a partire dall'equazione (1), delle conclusioni sulla connessione fra le proprietà termodinamiche di un sistema e le relative proprietà statistiche. L'equazione (1) fornisce direttamente la probabilità di uno stato quando ne è data l'entropia corrispondente. Ma abbiamo visto che questa relazione non è esatta; anzi, nota che sia S , si può valutare solo l'ordine di grandezza della probabilità W dello stato considerato. Tuttavia possiamo però dedurre dalla (1) delle relazioni precise sul comportamento statistico di un sistema, e ciò nel caso in cui la regione delle variabili di stato per cui W ha valori non trascurabili possa essere considerata come infinitamente piccola.

Dall'equazione (1) segue

$$W = \text{const.} \cdot e^{\frac{N}{R}S}.$$

Questa equazione fornisce l'ordine di grandezza di W quando venga assegnata a ogni stato Z una piccola regione dell'ordine di grandezza delle regioni percettibili. L'ordine di grandezza della costante può essere ottenuta dalla considerazione che W per lo stato di massima entropia (entropia S_0) è di ordine di grandezza pari a uno, così che, in ordine di grandezza, si ha

$$W = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)}.$$

Da ciò si deve concludere che la probabilità che le quantità $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ si trovino fra λ_1 e $\lambda_1 + d\lambda_1 \dots \lambda_n$ e $\lambda_n + d\lambda_n$, è data in ordine di grandezza dall'equazione²

$$dW = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} d\lambda_1 \dots d\lambda_n$$

e questo nel caso in cui il sistema sia specificato solo incompletamente dalle $\lambda_1 \dots \lambda_n$ (in senso fenomenologico).³ Più precisamente dW differisce dall'espressione data solo per un fattore f , così che si deve porre

$$dW = e^{\frac{N}{R}(S-S_0)} f d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

Qui f è una funzione delle $\lambda_1 \dots \lambda_n$ di ordine di grandezza tale da non modificare l'ordine di grandezza del fattore a secondo membro.⁴ Adesso costruiamo dW per l'intorno immediato di un massimo dell'energia. Si pone dunque, se lo sviluppo di TAYLOR converge nella regione considerata,

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \sum \sum s_{\mu\nu} \lambda_\mu \lambda_\nu + \dots$$

$$f = f_0 + \sum \lambda_\nu \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_\nu} + \dots \right)$$

²Vogliamo assumere che gli intervalli considerati delle quantità osservabili abbiano un'estensione finita nelle λ .

³In caso contrario, a causa del principio dell'energia, la varietà degli stati possibili sarebbe solo $(n-1)$ -dimensionale.

⁴Non sappiamo nulla dell'ordine di grandezza delle derivate della funzione f . Vogliamo però assumere nel seguito che le derivate della funzione f siano dello stesso ordine di grandezza della funzione f stessa.

nel caso in cui si ha $\lambda_1 = \lambda_2 = \dots = \lambda_n = 0$ per lo stato di entropia massima. La doppia sommatoria nell'espressione di S è definita positiva, dato che si sta parlando di un massimo dell'entropia. Si possono quindi introdurre invece delle λ delle nuove variabili che trasformano quella doppia sommatoria in una sommatoria semplice, in cui compaiono solo i quadrati delle nuove variabili, che denotiamo di nuovo con λ . Si ottiene così

$$dW = \text{const.} \cdot e^{-\frac{N}{2R} \sum s_v \lambda_v^2 + \dots} \left[f_0 + \sum \left(\frac{\partial f}{\partial \lambda_v} \lambda_v \right) \right] d\lambda_1 \dots d\lambda_n.$$

I termini che appaiono all'esponentiale sono moltiplicati per il fattore N/R , che è molto grande. Quindi il fattore esponenziale sarà praticamente nullo già per tutti i valori delle λ che a causa della loro piccolezza non descrivono uno stato del sistema sostanzialmente differente dallo stato d'equilibrio. Per tali piccoli valori delle λ si può sempre sostituire il fattore f con il valore f_0 che esso possiede all'equilibrio termodinamico. In tutti questi casi, in cui le variabili differiscono solo di poco dai valori corrispondenti all'equilibrio termodinamico, si può sostituire la formula con la seguente:

$$dW = \text{const.} \cdot e^{-\frac{N}{R}(S-S_0)} d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (5.2)$$

Per tali piccole deviazioni dall'equilibrio termodinamico, come quelle che stiamo considerando, la grandezza $S - S_0$ ha un significato intuitivo. Se supponiamo che gli stati che ci interessano in prossimità dell'equilibrio termodinamico vengano prodotti da una manipolazione esterna in maniera reversibile, allora, secondo la termodinamica, per ogni processo elementare vale la conservazione dell'energia

$$dU = dA + T dS,$$

dove si indica con U l'energia del sistema e con dA il lavoro elementare compiuto su di esso. Ci interessano solo gli stati che possono essere raggiunti da un sistema isolato dall'esterno, e quindi stati che appartengono allo stesso valore di energia. Per il passaggio di un tale stato in uno stato vicino si ha quindi $dU = 0$. Inoltre si commettono solo errori trascurabili se nella relazione detta si sostituisce alla temperatura T la temperatura T_0 dell'equilibrio termodinamico. Allora l'equazione in questione diventa

$$dA + T_0 dS = 0$$

ovvero

$$\int dS = S - S_0 = \frac{1}{T_0} A, \quad (5.3)$$

dove A rappresenta il lavoro che bisogna fornire al sistema, secondo la termodinamica, per portare il sistema dallo stato di equilibrio termodinamico allo stato considerato. Possiamo quindi scrivere l'equazione (2) nella forma

$$dW = \text{const.} \cdot e^{\frac{N}{RT_0} A} d\lambda_1 \dots d\lambda_n. \quad (2a)$$

Supponiamo di avere scelto i parametri λ in modo che si annullino all'equilibrio termodinamico. In un dato intorno dell'equilibrio A può essere sviluppato in serie di TAYLOR,

e questo sviluppo con un'opportuna scelta delle λ avrà la forma $A + \frac{1}{2} \sum a_\nu \lambda_\nu^2$ + termini di ordine superiore al secondo in λ , dove tutti i fattori a_ν sono positivi. Poiché inoltre nell'esponenziale dell'equazione (2a) la grandezza A appare moltiplicata per il fattore molto grande N/RT_0 , il fattore esponenziale sarà in generale sostanzialmente diverso da zero solo per valori molto piccoli di A , e quindi per valori molto piccoli delle λ . Stando così le cose, possiamo sostituire l'equazione (2a) con

$$dW = \text{const.} e^{-\frac{N}{2RT_0} \sum a_\nu \lambda_\nu^2} d\lambda_1 \cdots d\lambda_n, \text{ }^c \quad (2b)$$

un'equazione che ha la forma della legge degli errori di GAUSS.

Ci vogliamo limitare nel seguito a questo caso particolare che è il più importante. Dalla (2b) segue immediatamente che la media del lavoro di deviazione A_ν che dipende dal parametro λ_ν ha il valore

$$\overline{A_\nu} = \frac{1}{2} a_\nu \lambda_\nu^2 = \frac{RT_0}{2N}. \quad (5.4)$$

Questo valor medio è quindi pari ad un terzo dell'energia cinetica media di una molecola di gas monoatomico.

§ 3. Sulle deviazioni della distribuzione spaziale dei fluidi e delle miscele fluide dalla distribuzione uniforme.

Indichiamo con ρ_0 la densità media di una sostanza omogenea o rispettivamente la densità media di una componente di una miscela di fluidi. A causa dell'irregolarità dei moti termici la densità ρ in un punto del fluido sarà in generale diversa da ρ_0 . Se il fluido è contenuto in un cubo caratterizzato in un certo sistema di coordinate da

$$\begin{aligned} 0 < x < L, \\ 0 < y < L, \\ 0 < z < L, \end{aligned}$$

allora all'interno di questo cubo possiamo porre

$$\begin{cases} \rho = \rho_0 + \Delta, \\ \Delta = \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \cos 2\pi \rho \frac{x}{2L} \cos 2\pi \sigma \frac{y}{2L} \cos 2\pi \tau \frac{z}{2L}. \end{cases} \quad (5.5)$$

Le grandezze ρ , σ , τ rappresentano i numeri interi positivi. Tuttavia bisogna sottolineare quanto segue.

Non si può parlare della densità di un fluido in un punto dello spazio in senso stretto, ma solo della densità media in una regione le cui dimensioni siano grandi rispetto alla distanza media fra particelle vicine. Su questa base i termini dello sviluppo in cui una delle

^cNell'originale, nell'equazione (2b) compare $d\lambda_\nu^2$ all'esponenziale, invece di λ_ν^2 . [LP]

grandezze ρ , σ , τ si trovino al di fuori di certi limiti, non possiedono significato fisico. Vedremo però in quanto segue che questa circostanza non ha conseguenze significative per noi.

Le grandezze $B_{\rho\sigma\tau}$ varieranno nel tempo in modo da essere nulle in media. Vogliamo conoscere le leggi statistiche che governano le grandezze B . Queste giocano il ruolo dei parametri λ nel paragrafo precedente, che determinano lo stato del nostro sistema in senso fenomenologico.

Otteniamo queste leggi statistiche dal paragrafo precedente, esprimendo il lavoro A in funzione delle grandezze B . Si può fare questo nel modo seguente. Se indichiamo con $\varphi(\rho)$ il lavoro che bisogna fornire per portare in modo isoterma l'unità di massa dalla densità media ρ_0 alla densità ρ , allora questo lavoro, relativo alla massa che si trova nell'elemento di volume $d\tau$ ha il valore

$$\rho \varphi d\tau,$$

e quindi per l'intero cubo di fluido ha il valore

$$A = \int \rho \varphi d\tau.$$

Dovremo supporre che le deviazioni Δ della densità dalla media siano molto piccole e porre

$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 + \Delta, \\ \varphi &= \varphi(\rho_0) + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right)_0 \Delta + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho^2} \right)_0 \Delta^2 + \dots \end{aligned}$$

Da questo segue, poiché si ha $\varphi(\rho_0) = 0$ e $\int \Delta d\tau = 0$,

$$A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho^2} \right) \int \Delta^2 d\tau,$$

dove abbiamo sottinteso l'indice "0" per semplicità. Ma per la (5) si ha

$$\int \Delta^2 d\tau = \frac{L^3}{8} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau}^2,$$

dato che gli integrali sullo spazio dei doppi prodotti dei termini della somma di FOURIER si annullano. Si ha quindi

$$A = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} + \frac{1}{2} \rho \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \rho^2} \right) \frac{L^3}{8} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau}^2.$$

Se ora esprimiamo il lavoro che deve essere fornito all'unità di massa per ottenere uno stato di ρ determinata, a partire dall'equilibrio termodinamico, in funzione del volume specifico $1/\rho = v$, si pone quindi

$$\phi(\rho) = \psi(v),$$

e si ottiene così ancor più semplicemente

$$A = \frac{L^3}{16} \nu^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \sigma \sum_{\tau} B_{\varrho\sigma\tau}^2, \quad (5.6)$$

dove le grandezze ν e $\partial^2 \psi / \partial \nu^2$ debbono essere valutate nello stato di equilibrio termodinamico ideale. Sottolineiamo che i coefficienti B appaiono solo come quadrati, ma non come doppi prodotti, nell'espressione di A . Essi sono quindi parametri del tipo che appare nelle equazioni (2b) e (4) del paragrafo precedente. Le grandezze B seguono dunque (indipendentemente l'una dall'altra) la legge degli errori di GAUSS, e l'equazione (4) dà direttamente

$$\frac{L^3}{8} \nu^3 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2} \overline{B_{\varrho\sigma\tau}^2} = \frac{RT_0}{N}. \quad (5.7)$$

Le proprietà statistiche del nostro sistema sono quindi completamente determinate, cioè espresse mediante la funzione ψ che può essere determinata termodinamicamente.

Sottolineiamo che i termini di ordine Δ^3 ecc. possono essere trascurati solo quando $\partial^2 \psi / \partial \nu^2$ per l'equilibrio termodinamico ideale non è troppo piccolo, o addirittura nullo. Quest'ultimo caso vale per i fluidi e le miscele fluide che si trovano esattamente al punto critico. All'interno di un certo intorno (molto piccolo) del punto critico le formule (6) e (7) non sono più valide. Tuttavia non c'è nessuna obiezione *di principio* contro il completamento della teoria mediante la considerazione di termini di ordine superiore nei coefficienti.⁵

§ 4. Calcolo della luce diffusa da un mezzo non assorbente infinitamente poco disomogeneo.

Avendo stabilito dal principio di BOLTZMANN la legge statistica con cui la densità di una sostanza semplice o rispettivamente la composizione di una miscela varia nello spazio, ci proponiamo di investigare l'influsso che il mezzo esercita su un raggio di luce che l'attraversa.

Sia di nuovo $\varrho = \varrho_0 + \Delta$ la densità in un punto del mezzo, o rispettivamente, se si tratta di una miscela, la densità spaziale di una componente. Si suppone che la luce considerata sia monocromatica. In relazione ad essa il mezzo viene caratterizzato dall'indice di rifrazione g , oppure dalla costante dielettrica apparente ε relativa alla frequenza considerata, che è collegata all'indice di rifrazione dalla relazione $g = \sqrt{\varepsilon}$. Poniamo

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)_0 \Delta = \varepsilon_0 + \iota; \quad (8)$$

dove ι così come Δ debbono essere considerate grandezze infinitesime.

⁵Cf. M. V. SMOLUCHOWSKI, *loc. cit.*, p. 215.

In ciascun punto del mezzo valgono le equazioni di MAXWELL, che — trascurando l'effetto della rapidità della variazione temporale di ε sulla luce, assumono la forma

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} &= \text{curl } \mathfrak{H}, & \text{div } \mathfrak{H} &= 0, \\ \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} &= -\text{curl } \mathfrak{E}, & \text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) &= 0, \end{aligned}$$

Qui \mathfrak{E} rappresenta il campo elettrico, \mathfrak{H} quello magnetico, e c la velocità della luce nel vuoto. Eliminando \mathfrak{H} si ottiene

$$\frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} = \Delta \mathfrak{E} - \text{grad div } \mathfrak{E}, \quad (9)$$

$$\text{div } (\varepsilon \mathfrak{E}) = 0. \quad (10)$$

Sia adesso \mathfrak{E}_0 il campo elettrico di un'onda luminosa, così come si propagherebbe se ε non dipendesse dal punto, diciamo “il campo dell'onda luminosa incidente”. Il campo effettivo (totale) \mathfrak{E} differirà infinitamente poco da \mathfrak{E}_0 per il campo di opalescenza ε , così che si deve porre

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \varepsilon. \quad (11)$$

Se sostituiamo le espressioni di ε e \mathfrak{E} date dalla (8) e dalla (11) nelle (9) e (10), otteniamo, trascurando infinitesimi del secondo ordine, tenendo conto del fatto che \mathfrak{E}_0 soddisfa le equazioni di MAXWELL con costante dielettrica ε_0 costante,

$$\frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} - \Delta \varepsilon = -\frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} - \text{grad div } \varepsilon, \quad (9a)$$

$$\text{div } (\iota \mathfrak{E}_0) + \text{div } (\varepsilon_0 \mathfrak{E}) = 0. \quad (10a)$$

Sviluppando la (10a) e tenendo conto che $\text{div } \mathfrak{E}_0 = 0$ e $\text{grad } \varepsilon_0 = 0$, si ottiene

$$\text{div } \varepsilon = -\frac{1}{\varepsilon_0} \mathfrak{E}_0 \text{ grad } \iota.$$

Sostituendo questo nella (9a) si ottiene

$$\frac{\varepsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} - \Delta \varepsilon = -\frac{1}{c^2} \iota \frac{\partial^2 \mathfrak{E}_0}{\partial t^2} + \frac{1}{\varepsilon_0} \text{grad } \{ \mathfrak{E}_0 \text{ grad } \iota \} = \mathfrak{a}, \quad (9b)$$

dove si deve considerare il secondo membro come un vettore noto, che viene indicato con l'abbreviazione “ \mathfrak{a} ”. Fra il campo di opalescenza ε e il vettore \mathfrak{a} vale dunque una relazione della stessa forma che fra il potenziale vettore e la corrente elettrica. La soluzione vale notoriamente

$$\varepsilon = \frac{1}{4\pi} \int \frac{\{ \mathfrak{a} \}_{t_0 - r/V}}{r} d\tau, \quad (12)$$

dove r rappresenta la distanza da $d\tau$ del punto d'osservazione, e $V = c/\sqrt{\varepsilon_0}$ la velocità di trasmissione dell'onda luminosa. Bisogna estendere l'integrale all'intero spazio in cui l'onda luminosa incidente è differente da zero. Se invece lo si estende solo a una parte di

questo spazio, si ottiene la parte del campo d'opalescenza che l'onda luminosa incidente produce attraversando quella regione di spazio.

Ci poniamo il compito di valutare la parte del campo d'opalescenza prodotto dall'onda luminosa monocromatica incidente all'interno del cubo

$$\begin{aligned} 0 < x < \ell, \\ 0 < y < \ell, \\ 0 < z < \ell. \end{aligned}$$

Si suppone che la lunghezza ℓ degli spigoli di questo cubo siano piccoli rispetto alla lunghezza L degli spigoli del cubo considerato più sopra.

Si esprima l'onda piana luminosa incidente mediante l'espressione

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{A} \cos 2\pi n \left(t - \frac{n\mathfrak{r}}{V} \right), \quad (13)$$

dove \mathfrak{n} è il vettore unitario della normale all'onda (di componenti α, β, γ) e \mathfrak{r} è il raggio vettore che parte dall'origine delle coordinate (di componenti x, y e z). Per semplicità scegliamo il punto d'osservazione a una distanza D infinita rispetto a ℓ nella direzione dell'asse X del nostro sistema di coordinate. Per un tale punto d'osservazione l'equazione (12) assume la forma

$$\mathfrak{e} = \frac{1}{4\pi D} \int \{\mathfrak{a}\}_{t_1+x/V} d\tau. \quad (12a)$$

Si deve porre in effetti

$$t_0 - \frac{r}{V} = t_0 - \frac{D-x}{V}$$

dove si è introdotta l'abbreviazione

$$t_0 - \frac{D}{V} = t_1$$

e si può sostituire il fattore $1/r$ dell'integrando con il fattore costante $1/D$ a meno di quantità relativamente infinitesime.

Adesso dobbiamo calcolare l'integrale spaziale esteso al cubo di spigolo ℓ che appare nella (12a), dove sostituiamo l'espressione di \mathfrak{a} data dalla (9b). Per alleggerire il calcolo introduciamo la notazione seguente. Se φ è uno scalare o un vettore funzione di x, y, z e t , poniamo

$$\varphi \left(x, y, z, t_1 + \frac{x}{V} \right) = \varphi^*,$$

così che φ^* dipende solo da x, y e z . Ne segue immediatamente per uno scalare φ l'equazione

$$\text{grad } \varphi^* = (\text{grad } \varphi)^* + i \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^*,$$

da cui segue

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \text{grad } \varphi^* d\tau - i \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* d\tau,$$

dove i è il vettore unità nella direzione dell'asse X . Si può sviluppare il primo integrale a secondo membro mediante integrazione per parti. Se \mathfrak{N} rappresenta il vettore unitario normale esterno alla superficie esterna dello spazio d'integrazione, si ha

$$\int \text{grad } \varphi^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{N} ds.$$

Si ha quindi

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau = \int \varphi^* \mathfrak{N} ds - i \frac{1}{V} \int \left(\frac{\partial \varphi}{\partial t} \right)^* dt. \quad (14)$$

Se φ è una funzione a carattere ondulatorio, l'integrale di superficie a secondo membro della nostra equazione non dà contributi proporzionali al volume d'integrazione, e quindi che dobbiamo esplicitamente considerare. In questo caso quindi un integrale della forma

$$\int (\text{grad } \varphi)^* d\tau$$

fornisce un contributo solo alla componente X .

Se adesso consideriamo i due integrali che si ottengono sostituendo a (equazione (9b)) nell'integrale

$$\int a^* d\tau$$

che appare nella (12a), si vede che il secondo di questi integrali ha la forma del primo membro della (14), dove $\varphi = \mathfrak{E}_0 \text{grad } \iota$. Dato che questa è effettivamente una funzione di carattere ondulatorio, che si annulla quando $\text{grad } \iota$ si annulla sulla superficie, si ha che per la (14) questo secondo integrale può dare un contributo non trascurabile solo alla componente X di ϵ . Con un calcolo più preciso si vede che questo secondo integrale compensa esattamente la componente X del primo integrale. Non dobbiamo dimostrarlo esplicitamente, perché ϵ_x deve annullarsi a causa della trasversalità della luce. Da quanto abbiamo detto segue dalle (12a) e (9b)

$$\begin{cases} \epsilon_x = 0, \\ \epsilon_y = -\frac{1}{4\pi Dc^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0y}}{\partial t^2} \right)^* d\tau, \\ \epsilon_z = -\frac{1}{4\pi Dc^2} \int \iota \left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0z}}{\partial t^2} \right)^* d\tau. \end{cases} \quad (12b)$$

Calcoliamo adesso ϵ_y , dove sostituiamo nella seconda di queste equazioni l'espressione dell'equazione (13)

$$\left(\frac{\partial^2 \mathfrak{E}_{0z}}{\partial t^2} \right)^* = -\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2 \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{x}{V} - \frac{\alpha x + \beta y + \gamma z}{V} \right).$$

Inoltre esprimiamo ι tramite le equazioni (8) e (5). Otteniamo così, scambiando la somma con l'integrale,

$$\begin{aligned} \epsilon_y = & \frac{\mathfrak{A}_y (2\pi n)^2}{4\pi Dc^2} \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} \iiint \cos 2\pi n \left(t_1 + \frac{(1-\alpha)x - \beta y - \gamma z}{V} \right) \\ & \times \cos \left(2\pi \rho \frac{x}{2L} \right) \cos \left(2\pi \sigma \frac{y}{2L} \right) \cos \left(2\pi \tau \frac{z}{2L} \right) dx dy dz, \end{aligned}$$

dove l'integrale spaziale è esteso al cubo di spigolo ℓ . L'integrale spaziale è della forma

$$J_{\rho\sigma\tau} = \iiint \cos(\lambda x + \mu y + \nu z) \cos \lambda' x \cos \mu' y \cos \nu' z \, dx \, dy \, dz,$$

dove si deve tenere conto che $\lambda, \mu, \nu, \lambda', \mu', \nu'$ debbono essere considerati numeri molto grandi.⁶ In questo caso si pone

$$\left\{ \begin{aligned} J_{\rho\sigma\tau} &= \left(\frac{1}{2}\right)^3 \ell^3 \frac{\sin(\lambda - \lambda')\frac{\ell}{2}}{\frac{(\lambda - \lambda')\ell}{2}} \frac{\sin(\mu - \mu')\frac{\ell}{2}}{\frac{(\mu - \mu')\ell}{2}} \frac{\sin(\nu - \nu')\frac{\ell}{2}}{\frac{(\nu - \nu')\ell}{2}} \\ &\times \cos\left(2\pi n t_1 + \frac{(\lambda - \lambda')\ell}{2} + \frac{(\mu - \mu')\ell}{2} + \frac{(\nu - \nu')\ell}{2}\right). \end{aligned} \right. \quad (15)$$

Accanto a questa espressione sono state trascurate espressioni che contengono una o più delle quantità molto grandi $(\lambda + \lambda')$ ecc. a denominatore. Si vede che J differisce sensibilmente da zero solo per quei $\rho \sigma \tau$ per cui le differenze $(\lambda - \lambda')$ ecc. non sono molto grandi. Notiamo che abbiamo posto

$$\left\{ \begin{aligned} \lambda &= 2\pi n \frac{1 - \alpha}{V}, & \lambda' &= \frac{\pi \rho}{L}, \\ \mu &= -2\pi n \frac{\beta}{V}, & \mu' &= \frac{\pi \sigma}{L}, \\ \nu &= -2\pi n \frac{\gamma}{V}, & \nu' &= \frac{\pi \tau}{L}. \end{aligned} \right. \quad (15a)$$

Se introduciamo l'abbreviazione

$$\frac{\mathfrak{A}_y(2\pi n)^2}{4\pi D c^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = A,$$

otteniamo

$$\varepsilon_y = A \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} B_{\rho\sigma\tau} J_{\rho\sigma\tau}. \quad (12c)$$

Questa equazione, in connessione con (15) e (15a) ci dà il valore istantaneo del campo d'opalescenza per ciascun momento $t_0 = t_1 + D/V$ nel punto $x = D, y = z = 0$. Ci interessa in particolare l'intensità media della luce d'opalescenza, dove si intende di prendere la media tanto rispetto al tempo che rispetto alle fluttuazioni di densità sopraggiunte che producono l'opalescenza. Come misura di questa intensità media possiamo usare la media di $\varepsilon^2 = \varepsilon_y^2 + \varepsilon_z^2$. Si ha

$$\varepsilon_y^2 = A^2 \sum_{\rho} \sum_{\sigma} \sum_{\tau} \sum_{\rho'} \sum_{\sigma'} \sum_{\tau'} B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'},$$

dove la somma è estesa a tutte le combinazioni degli indici $\rho, \sigma, \tau, \rho', \sigma', \tau'$, — sempre per lo stesso valore di t_1 . Valutiamo adesso la media di questa quantità rispetto alle differenti

⁶Il calcolo procede supponendo che λ, μ, ν siano *positivi*. Se questo non è vero, uno o più dei segni nella (15) vengono modificati. Il risultato finale è tuttavia lo stesso.

distribuzioni di densità. Dalla (15) si vede che le quantità $J_{\rho\sigma\tau}$ non dipendono dalla distribuzione di densità, e tantomeno ne dipende la quantità A . Se quindi denotiamo la media di una grandezza mediante una barra superiore, otteniamo

$$\overline{\epsilon_y^2} = \sum \sum \sum \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} J_{\rho\sigma\tau} J_{\rho'\sigma'\tau'}.$$

Poiché però secondi il §3 le quantità B seguono ciascuna indipendentemente dall'altra la legge degli errori di GAUSS (almeno finché continuiamo a seguire le approssimazioni dette), allora, a meno che non si abbia $\rho = \rho'$, $\sigma = \sigma'$ e anche $\tau = \tau'$, si ha

$$\overline{B_{\rho\sigma\tau} B_{\rho'\sigma'\tau'}} = 0.$$

Quindi la nostra espressione per $\overline{\epsilon_y^2}$ si riduce a

$$\overline{\epsilon_y^2} = A^2 \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} J_{\rho\sigma\tau}^2.$$

Però questa media non è ancora quella che cerchiamo. Bisogna prendere anche la media rispetto al *tempo*. Questo entra solo nell'ultimo fattore dell'espressione di $J_{\rho\sigma\tau}$. Se si tiene presente che la media temporale di questo fattore vale $\frac{1}{2}$ e si introduce per abbreviare

$$\begin{cases} \frac{(\lambda - \lambda')\ell}{2} = \xi, \\ \frac{(\mu - \mu')\ell}{2} = \eta, \\ \frac{(\nu - \nu')\ell}{2} = \zeta, \end{cases} \quad (16)$$

si ottiene per il valor medio cercato $\overline{\overline{\epsilon_y^2}}$ l'espressione

$$\overline{\overline{\epsilon_y^2}} = \frac{1}{2} A^2 \left(\frac{\ell}{2}\right)^2 \sum \sum \sum \overline{B_{\rho\sigma\tau}^2} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2}.$$

Per la (7), inoltre, $\overline{B_{\rho\sigma\tau}^2}$ non dipende da $\rho \sigma \tau$ e può quindi essere posto davanti al segno di sommatoria. Inoltre le ξ che appartengono a valori successivi di ρ differiscono per la (16) e la (15a) di $\frac{\pi \ell}{2L}$, quindi una quantità infinitamente piccola. Quindi si può trasformare la tripla sommatoria in un integrale triplo. Poiché secondo quanto abbiamo detto l'intervallo $\Delta\xi$ di due valori successivi della ξ nella tripla sommatoria ha l'espressione

$$\Delta\xi \frac{2L}{\pi \ell} = 1,$$

si ha

$$\sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} = \left(\frac{2L}{\pi \ell}\right)^3 \sum \sum \sum \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} \frac{\sin^2 \eta}{\eta^2} \frac{\sin^2 \zeta}{\zeta^2} \Delta\xi \Delta\eta \Delta\zeta$$

e l'ultima somma può essere scritta senz'altro come un integrale triplo. Dalle (16) e (15a) si conclude che quest'integrale può essere esteso in pratica tra $-\infty$ e $+\infty$, così che si fattorizza

nel prodotto di tre integrali, ciascuno dei quali ha per valore π . Tenendo conto di ciò, si ottiene con l'aiuto della (7) e sostituendo il valore di A la seguente espressione di $\overline{\epsilon_y^2}$:

$$\overline{\epsilon_y^2} = \frac{RT_0}{N} \frac{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)^2}{\nu^2 \frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2}} \left(\frac{2\pi n}{c}\right)^4 \frac{\rho^3}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2},$$

o meglio, reintroducendo il volume specifico ν ed esprimendo c/n tramite la lunghezza d'onda λ della luce incidente:

$$\overline{\epsilon_y^2} = \frac{RT_0}{N} \frac{\nu \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \nu}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \frac{\mathfrak{A}_y^2}{2}. \quad (17)$$

In questa equazione abbiamo indicato con Φ il volume illuminato che produce l'opalescenza, la cui forma non ha importanza. Una formula analoga vale per la componente z , mentre la componente x di ϵ si annulla. Si vede quindi che la proiezione del vettore elettrico della luce incidente sul piano normale al raggio di opalescenza è importante per determinare l'intensità e lo stato di polarizzazione della luce d'opalescenza diffusa in una determinata direzione, quale che sia la direzione di propagazione della luce incidente.⁷ Indicando con J_e l'intensità della luce incidente, J_0 quella della luce d'opalescenza a distanza D dal punto d'eccitazione in una determinata direzione, φ l'angolo fra il vettore elettrico della luce incidente e il piano normale al raggio d'opalescenza considerato, allora dalla (17) si ha

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{\nu \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \nu}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17a)$$

Calcoliamo ancora l'assorbimento apparente dovuto all'opalescenza, integrando la luce d'opalescenza in tutte le direzioni. Si ottiene, rappresentando con δ lo spessore dello strato illuminato e con α la costante di assorbimento ($e^{-\alpha\delta}$ = fattore di indebolimento dell'intensità):

$$\alpha = \frac{1}{6\pi} \frac{RT_0}{N} \frac{\nu \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \nu}\right)^2}{\frac{\partial^2 \psi}{\partial \nu^2}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4. \quad (18)$$

È significativo che il risultato principale della nostra ricerca, dato dalla formula (17a), fornisca una determinazione esatta della costante N , cioè della taglia assoluta della molecola. Nel seguito applicheremo questo risultato al caso speciale della sostanza omogenea, così come alle miscele fluide binarie in prossimità del punto critico.

⁷Non deve sorprendere che la nostra luce d'opalescenza abbia questa proprietà in comune con quella che viene prodotta da corpi sospesi piccoli rispetto alla lunghezza d'onda della luce. In entrambi i casi si tratta di disturbi irregolari e localmente rapidamente variabili dell'omogeneità della sostanza illuminata.

§ 5. Sostanza omogenea.

Nel caso di una sostanza omogenea si deve porre

$$\psi = - \int p \, dv,$$

e quindi

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = - \frac{\partial p}{\partial v}.$$

Si ha inoltre, secondo la relazione di CLAUSIUS-MOSSOTTI-LORENTZ,

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \nu = \text{const.},$$

e quindi

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \nu} \right)^2 = \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9 \nu^2}.$$

Se sostituiamo questi valori nella (17a), otteniamo

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2 (\varepsilon + 2)^2}{9 \nu \left(- \frac{\partial p}{\partial \nu} \right)} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17b)$$

In questa formula, che dà il comportamento dell'intensità della luce d'opalescenza in funzione della luce incidente, quando venga misurata alla distanza D dal volume illuminato Φ ,

R è la costante dei gas,

T è la temperatura assoluta,

N è il numero di molecole in una grammomolecola,

ε è il quadrato dell'indice di rifrazione per la lunghezza d'onda λ ,

ν è il volume specifico,

$\frac{\partial p}{\partial \nu}$ è il quoziente differenziale della pressione rispetto al volume,

φ è l'angolo formato dal vettore del campo elettrico dell'onda incidente e il piano normale al raggio d'opalescenza considerato.

Che in questa formula $\partial p / \partial \nu$ sia il quoziente differenziale isoterma e non per esempio quello adiabatico dipende dal fatto che fra tutti gli stati che appartengono a una determinata distribuzione di densità, lo stato di temperatura uniforme è per un'energia totale dato lo stato di massima entropia, e quindi anche lo stato di massima probabilità.

Se la sostanza di cui trattiamo è un gas perfetto, allora si ha approssimativamente $\varepsilon + 2 = 3$. Si ottiene in questo caso

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{RT_0}{N} \frac{(\varepsilon - 1)^2}{p} \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17c)$$

Questa formula ha permesso, come si vede facendo un calcolo di ordini di grandezza, di spiegare molto bene l'esistenza della luce prevalentemente azzurra diffusa dall'atmosfera illuminata.⁸

§ 6. Miscela fluida.

Anche nel caso di una miscela di fluidi vale la derivazione dall'equazione (17a) quando si ponga

- v = volume specifico per unità di massa della prima componente,
 ψ = lavoro necessario per portare reversibilmente a temperatura costante l'unità di massa della prima componente dal volume specifico dell'equilibrio termico a un altro determinato valore del volume specifico

Possiamo valutare la grandezza ψ nel caso in cui il vapore coesistente con la miscela fluida considerata venga trattato come una miscela di gas perfetti, e si consideri la miscela come incompressibile, sostituendo quantità accessibili all'esperienza. Otteniamo allora la ψ tramite il seguente ragionamento elementare.

L'unità di massa della prima componente sia associata alla massa k della seconda componente. Allora k è una misura della composizione della miscela, la cui massa totale è $1 + k$. Supponiamo che la miscela possenga una fase vapore, e siano p'' la pressione parziale e v'' il volume parziale della seconda componente nella fase vapore. Si supponga che il sistema sia contenuto in un recipiente che possiede una parete semipermeabile, attraverso cui la seconda componente, ma non la prima, può essere introdotta o rimossa in forma gassosa. In un altro recipiente infinitamente grande sia contenuta una quantità infinitamente grande della miscela della composizione (caratterizzata da k_0) di cui vogliamo valutare l'opalescenza. Anche questa seconda miscela possiede una regione di vapore con parete semipermeabile, e la relativa pressione parziale e volume specifico sono denotati da p''_0 e v''_0 . La temperatura è fissata a T_0 all'interno di entrambi i recipienti. Valutiamo adesso il lavoro ψ che è necessario per accrescere di dk la concentrazione k nel primo recipiente tramite il trasporto, in forma gassosa e reversibilmente, della massa dk della seconda componente dal secondo recipiente al primo. Questo lavoro risulta dai seguenti tre contributi:

$$\begin{aligned} & -\frac{dk}{M''} p''_0 v''_0 \text{ (lavoro per la rimozione dal secondo recipiente)} \\ & \frac{dk}{M''} R T_0 \log \frac{p''}{p''_0} \text{ (compressione isoterma fino alla pressione parziale nel primo recipiente)} \\ & + \frac{dk}{M''} p'' v'' \text{ (lavoro per l'introduzione nel primo recipiente)} \end{aligned}$$

Abbiamo trascurato il volume dei liquidi rispetto a quello dei gas. M'' è il peso molecolare della seconda componente nella fase vapore. Poiché il primo e il terzo termine si

⁸Si può ottenere l'equazione (17c) anche sommando sulla radiazione diffusa dalle singole molecole del gas, quando le si consideri distribuite in maniera completamente irregolare. (Cf. RAYLEIGH, Phil. Mag. **47**. p. 375, 1899) e Papers **4**. p.400.

cancellano per la legge di MARIOTTE, otteniamo

$$d\psi = \frac{RT_0}{M''} dk \log \frac{p''}{p_0''}.$$

La funzione ψ può quindi essere valutata direttamente dalle concentrazioni e dalle pressioni parziali. Dobbiamo ora valutare $\partial^2\psi/\partial v^2$ per lo stato che abbiamo denotato con l'indice "0". Si ha

$$\log\left(\frac{p''}{p_0''}\right) = \log\left(1 + \frac{p'' - p_0''}{p_0''}\right) = \log(1 + \pi) = \pi - \frac{\pi^2}{2} \dots,$$

dove π denota la variazione relativa della pressione della seconda componente rispetto allo stato originale. Da queste due ultime equazioni segue

$$\frac{\partial\psi}{\partial v} = \frac{RT_0}{M''} \frac{\pi - \frac{\pi^2}{2}}{\frac{\partial v}{\partial k}}$$

Se differenziamo ancora una volta e teniamo presente che

$$\frac{\partial}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial k},$$

otteniamo, ponendo $\pi = 0$ nel risultato:

$$\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial v^2}\right)_0 = \frac{RT_0}{M''} \frac{\frac{\partial\pi}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k}\right)^2} = \frac{RT_0}{M''} \frac{\frac{1}{p''} \frac{\partial p''}{\partial k}}{\left(\frac{\partial v}{\partial k}\right)^2}.$$

Tenendo presente questo, e anche che

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial k},$$

la formula (17a) diventa

$$\frac{J_0}{J_e} = \frac{M''}{N} \frac{v \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial k}\right)^2}{\frac{\partial(\log p'')}{\partial k}} \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{\Phi}{(4\pi D)^2} \cos^2 \varphi. \quad (17d)$$

Questa formula, che contiene adesso solo quantità accessibili all'esperimento, determina le proprietà di opalescenza delle miscele binarie, fin tanto che sia possibile trattare il loro vapore rispettivo come un gas perfetto, al di fuori di una piccola regione nell'intorno immediato del punto critico. Qui tuttavia uno studio quantitativo è comunque escluso a causa del forte assorbimento della luce e la grande dipendenza dalla temperatura. Ripetiamo qui il significato dei simboli che compaiono nella formula (17b), e cioè

M'' è il peso molecolare della seconda componente nella fase vapore,
 ν è il volume della miscela fluida in cui è contenuta l'unità di massa della prima componente,
 K è la massa della seconda componente che si accompagna con l'unità di massa della prima componente,
 p'' è la pressione di vapore della seconda componente.

Perché non sembri strano che nella (17d) le due componenti giochino un ruolo differente, faccio notare che vale la nota relazione termodinamica

$$\frac{1}{M''} \frac{dp''}{p''} = -\frac{1}{M'} \cdot \frac{1}{k} \frac{dp'}{p'}$$

Da questa si può concludere che è indifferente quale componente si tratti come prima o come seconda componente.

Sarebbe di grande interesse perseguire uno studio sperimentale quantitativo dei risultati qui ottenuti. Ciò perché da una parte vale la pena di sapere se effettivamente il principio di BOLTZMANN dà correttamente i risultati qui considerati, e d'altra parte perché mediante queste ricerche si potrebbe ottenere il valore preciso del numero N .

Zurigo, Ottobre 1910

(Ricevuto l'8 Ottobre 1910.)

Ann. Physik **33**, 1275–1298 (1903).

Sulla teoria di Tetrode e Sackur per la costante dell'entropia.

Le osservazioni seguenti dovrebbero facilitare la comprensione della teoria di TETRODE e SAKKUR^a—senza offrire nulla di sostanzialmente nuovo. Cerco di raggiungere lo scopo di liberare la teoria da tutte le sovrastrutture che la disturbano, in modo da presentare la sua idea fondamentale nella sua purezza. È opportuno dedicare un po' di riflessione a questa importante teoria, che contiene come casi particolari il teorema di Nernst nella sua applicazione ai corpi solidi cristallini e la formula di Stern della pressione di vapore.

§1. Entropia e meccanica statistica.

La probabilità dW di un “micro” stato di un sistema fisico, che sia in contatto con un serbatoio di calore di capacità termica relativamente infinita, è data notoriamente secondo Gibbs dalla distribuzione canonica

$$dW = e^{\frac{\psi-E}{\Theta}} dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n \quad (1)$$

o più brevemente da

$$dW = e^{\frac{\psi-E}{\Theta}} d\tau \quad (1a)$$

Abbiamo supposto provvisoriamente che il sistema possa essere concepito come un sistema meccanico nel senso della meccanica classica. Θ rappresenta la temperatura assoluta, misurata in unità appropriate, E l'energia in funzione delle $q_1 \dots p_n$, ψ una quantità costante rispetto al movimento molecolare, cioè una quantità indipendente da $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ che, come ha mostrato Gibbs, è uguale all'energia libera del sistema.

^aDovrebbe essere Sackur. [LP]

Tenendo presente che l'integrale della (1) esteso a tutte le fasi deve essere uguale all'unità si ottiene

$$+\psi = \bar{E} - \Theta S = -\Theta \lg \left\{ \int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\tau \right\} \quad (2)$$

o l'espressione dell'entropia

$$S = \frac{\bar{E}}{\Theta} + \lg \left\{ \int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\tau \right\} \quad (2a)$$

Qui \bar{E} rappresenta l'energia media del sistema trattato. Poniamo queste formule a base di tutte le seguenti osservazioni. Preferiamo porre l'entropia come base tramite la formula (2), poiché essa, a differenza dell'energia libera, è pienamente definita dal punto di vista della termodinamica come funzione del ("macro") stato, a meno di una costante additiva.

Il significato esatto dell'uguaglianza (2a) è il seguente. L'ipotesi fondamentale (che sarà modificata in seguito) è che tutti i processi molecolari (inclusi i processi chimici) possano essere concepiti come movimenti delle particelle microscopiche secondo le leggi della meccanica classica. Macroscopicamente, cioè rispetto ai parametri fenomenologici utilizzati in termodinamica, lo stato del sistema è determinato quando siano note

1. la temperatura Θ
2. l'energia E in funzione delle variabili molecolari $q_1 \dots p_n$.

Si tiene conto di qualunque cambiamento non puramente termico dello stato del sistema (per esempio, un cambiamento di volume) mediante un cambiamento della funzione E . Per esprimere questo fatto, si tratta E come dipendente oltre che dai $q_1 \dots q_n$ anche da certi parametri a_λ ; ogni cambiamento non puramente termico dello stato del sistema corrisponde allora a un cambiamento dei valori dei parametri a_λ . Se adesso denotiamo con S_1 e S_2 i valori dell'entropia di due stati del sistema fisico trattato, allora—come c'insegna la meccanica statistica—la variazione $S_2 - S_1$ del valore dell'entropia nella transizione tra il primo e il secondo stato è uguale alla variazione subita dal secondo membro della (2a) nella transizione considerata.

Da ciò che si è detto si vede che l'equazione (2) rimane valida quando si aggiunga a secondo membro una *costante* additiva, o più precisamente, una quantità che non dipenda né da Θ né dagli ulteriori parametri termodinamici di stato a_λ ; di essa dovremo fare uso nel seguito.

L'equazione (2a) fornisce la differenza dell'entropia di due stati, quando sia nota la funzione dell'energia nel senso della teoria molecolare. Essa risponde anche in maniera definita alla domanda sulla costante d'integrazione dell'entropia,¹ il cui significato è stato sottolineato specialmente da Nernst, e a cui egli ha dato risposta (in maniera assolutamente precisa) mediante il noto teorema di Nernst.

L'equazione (2a) ha sul teorema di Nernst il vantaggio di non riferirsi solo allo zero assoluto, e può quindi essere esaminata senza la necessità di estrapolare allo zero assoluto i

¹Per quanto questa domanda possa essere posta in maniera definita. Non sono i valori assoluti delle costanti dell'entropia ad essere termodinamicamente definiti, ma sempre, invece, le differenze delle costanti d'entropia di due regioni di stato di uno stesso sistema materiale!

risultati degli esperimenti. D'altra parte le si oppone immediatamente una obiezione grave e che appare quasi annichilante:

- a) L'equazione (2a) presuppone che si possieda un sistema completo della meccanica molecolare, il che non è vero. Quindi in ogni caso può avere significato per noi, per il momento, solo se i suoi risultati sono in gran parte indipendenti dai dettagli del quadro molecolare prescelto.
- b) L'equazione (2a) presuppone che i processi molecolari si possano rappresentare come movimenti nel senso della meccanica classica. Noi sappiamo però, dagli specifici risultati finora ottenuti provvisoriamente dalla teoria quantistica, che questa rappresentazione non vale in natura. Appare quindi stabilito² che si potranno sì derivare conseguenze esatte e valide dalla nostra equazione (2a), ma che resterà comunque il dubbio se queste possano essere condotte con successo a rispondere alla domanda della determinazione della costante dell'entropia.

Ci dedichiamo adesso alla valutazione delle riflessioni fondamentali appena riportate.

§2. Considerazioni sulla teoria quantistica.

Nei casi in cui, secondo le nostre odierne conoscenze, si stabilisca che i processi molecolari si svolgono secondo le leggi della meccanica classica, sappiamo anche che sarà possibile ottenere tramite la meccanica molecolare una rappresentazione di un sistema pienamente soddisfacente entro un certo dominio delle variabili di stato macroscopiche (termodinamiche). Queste regioni di stati "normali" sono però separate da altre entro cui la meccanica molecolare fallisce. Così per esempio si può rappresentare con grande esattezza il comportamento termico dell'idrogeno rarefatto al di sopra di una certa temperatura Θ_2 se si concepisce la molecola come costituita da due atomi rigidamente connessi fra loro, mentre al di sotto di una certa temperatura Θ_1 è possibile una comprensione cinetico-molecolare solo supponendo che la molecola si comporti come un semplice punto materiale. Fra Θ_1 e Θ_2 , tuttavia, è impossibile concepirne il comportamento nel senso della meccanica molecolare.

Questo stato di cose porta a concludere che l'equazione (2a) può essere applicata quando si tratti di valutare la differenza d'entropia $S_2 - S_1$ fra due stati che appartengono appunto alle regioni di stato "normali". È quindi chiaro che la (2a) non può essere applicata alla valutazione della differenza d'entropia quando almeno uno degli stati appartiene a una regione di stato non normale.

Si pone ora la domanda se non si riesca a costruire un ponte fra due regioni "normali" separate l'una dall'altra da regioni non normali, cioè se non si riesca a trovare una regola che permetta di valutare la differenza d'entropia $S_2 - S_1$ nel caso in cui S_2 e S_1 appartengano a due diverse regioni normali. Questo collegamento potrà essere ottenuto naturalmente solo mediante ipotesi che si trovino al di fuori della meccanica molecolare.

² *Cancellato*: A prima vista [appare] soprattutto dubbio se questa equazione [conduca] a rispondere con successo a una domanda così generale

L'ipotesi più immediata sarebbe che anche in questo caso si possa applicare senz'altro l'equazione (2a). Però bisogna respingere questa ipotesi sulla base di quanto segue. Dato che Θ ha le dimensioni dell'energia, la differenza d'entropia ΔS è una quantità adimensionale, cioè indipendente dalla scelta delle unità fondamentali. Tuttavia l'integrale nel secondo termine del secondo membro della (2a) non è adimensionale, ma ha le dimensioni

$$(MLT^{-2})^n,^3$$

dove n denota il numero di gradi di libertà del sistema. Questa circostanza implica che la differenza $S_2 - S_1$, valutata mediante la (2a), ha un valore che dipende dalla scelta delle unità fondamentali, quando il numero n di gradi di libertà per la regione regolare cui appartiene lo stato per l'entropia S_2 differisce dal numero di gradi di libertà per la regione di stati regolare cui appartiene lo stato considerato per l'entropia S_1 .

Si può sfuggire a questa difficoltà modificando il secondo membro della (2a) in modo che il valore del secondo membro diventi indipendente dalla scelta delle unità fondamentali. Questo può essere ottenuto dividendo l'integrale a secondo membro per h^n , dove h è una costante di dimensione MLT^{-2} ,⁴ di cui si può mostrare che deve essere posta numericamente uguale alla nota costante di Planck.

L'equazione (2a) è stata derivata solo per quei processi in cui non viene aggiunta né sottratta materia al sistema. Possiamo quindi, senza modificare il contenuto della formula, introdurre arbitrariamente a secondo membro della (2a) una costante che dipenda a volontà dai numeri totali N_α degli atomi di diversa natura contenuti nel sistema.

Sulla base di entrambe queste ultime considerazioni sostituiamo l'equazione (2a) con l'equazione

$$S = \frac{\bar{E}}{\Theta} + \lg \frac{\int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\tau}{h^n \Pi(N_\alpha!)} \quad (2b)$$

dove bisogna interpretare il segno Π come simbolo di moltiplicazione. Questa equazione non dovrebbe fornire correttamente solo la differenza d'entropia entro una regione normale, ma anche la differenza d'entropia fra stati che appartengono a stati normali *differenti*.

Mostriamo adesso che abbiamo correttamente posto la grandezza h come numericamente uguale alla costante di Planck h , applicando la formula (2b) all'oscillatore armonico, che è manifestamente in regioni di stato normali tanto ad alta temperatura che in prossimità dello zero assoluto. Il numero n dei gradi di libertà attivi è pari a 1 ad alte temperature (Θ) e a 0 in prossimità dello zero assoluto. Nell'ultimo caso appare una difficoltà, poiché non è immediatamente evidente che cosa si ottenga dalla (2b) nel caso $n = 0$. Possiamo superare questa difficoltà mediante un piccolo artificio, considerando un sistema totale composto dalla giustapposizione del sistema trattato e di un altro di natura differente; quest'ultimo sia caratterizzato dalle quantità E' , n' e N'_α e sia costituito in modo che il numero dei suoi gradi di libertà in entrambe le regioni di temperatura che ci interessano sia maggiore di zero, e che esso si comporti "normalmente" in entrambe queste regioni. Allora la (2b) ci dà

³Dovrebbe essere $(ML^2T^{-1})^n$. [LP]

⁴Dovrebbe essere ML^2T^{-1} . [LP]

per la combinazione^b

$$S_{\text{tot}} = S + S' = \frac{\bar{E} + \bar{E}'}{\Theta} + \lg \frac{\int \int e^{-\frac{\bar{E} + E'}{\Theta}} d\tau d\tau'}{h^{n+n'} \Pi(N\alpha!) \Pi(N'\alpha')}$$

Dato che le quantità non accentate rappresentano un oscillatore unidimensionale, bisogna porre $N_\alpha = 1$. Se la temperatura è così bassa che il suo grado di libertà non è più attivo, si tralascia l'integrazione su $d\tau$ e bisogna porre $n = 0$. Se si tiene inoltre conto dell'espressione per S' ottenuta considerando le quantità accentate nella (2b), ne segue, tenendo conto che bisogna porre $E = \text{const.} = \bar{E}$,

$$S_1 = 0$$

per le basse temperature (denotate dal pedice "1") che ci interessano. Tenendo conto di ciò segue dalla (2b)

$$S_2 - S_1 = \frac{\bar{E}_2}{\Theta_2} + \lg \frac{\Theta_2}{h\nu}$$

Si ottiene lo stesso risultato per via puramente termodinamica ponendo per \bar{E} l'espressione di Planck basata sulle informazioni sul calore specifico

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{\Theta}} - 1}$$

Si trova

$$S_2 - S_1 = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{d\bar{E}}{\Theta} = \left| \frac{\bar{E}}{\Theta} \right|_{\Theta_1}^{\Theta_2} + \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{\bar{E} d\Theta}{\Theta^2},$$

che, inserendo l'espressione di Planck, si riduce al valore dato sopra per temperature Θ_2 abbastanza alte e Θ_1 abbastanza basse. Questa concordanza discende comunque dall'aver posto la costante h che appare nella formula (2b) uguale alla costante h di Planck.

L'introduzione del fattore $\Pi(N\alpha!)$, in sé priva di significato, ha la seguente motivazione. Ci impegniamo a imporre la seguente proprietà in termodinamica. Se s è l'entropia di una grammolecola di una sostanza, allora βs è l'entropia di β grammolecole. Questa imposizione non è priva di arbitrarietà. Poiché noi non possiamo produrre, mediante un processo reversibile, β grammolecole a partire da *una* grammolecola. Quindi possiamo scegliere arbitrariamente la costante d'integrazione dell'entropia per ogni valore di β . Quindi si vede facilmente seguendo l'esempio del gas monoatomico che introducendo il fattore $\Pi(N\alpha!)$ nella (2b) la nostra formula obbedisce alla menzionata richiesta della termodinamica.

§3. Applicazione della formula fondamentale (2b) ad alcuni casi tipici.

È innegabile che l'equazione fondamentale (2b) è molto probabilmente corretta; in ogni caso essa è l'espressione della più semplice ipotesi che si possa formulare. Ci può domandare però se il valore di questa equazione non sia illusorio a causa della nostra permanente

^b \bar{E} nell'esponente dell'integrale dovrebbe essere E . [LP]

ignoranza dei dettagli del quadro molecolare che dobbiamo utilizzare. Mostriamo che ciò non è vero trattando due importanti casi tipici che si segnalano per il fatto che permettono di ottenere una valutazione esatta del secondo membro della (2b) pure in assenza di una qualche conoscenza del modo di agire delle forze atomiche.

Corpo cristallino vicino allo zero assoluto.

Sia il sistema considerato un cristallo chimicamente semplice. In esso l'agitazione termica ha per effetto che i singoli atomi tramite le loro interazioni vengono sempre mantenuti in prossimità di certe posizioni d'equilibrio. La struttura del reticolo spaziale ha per conseguenza che per l' α -esima specie atomica debbono essere considerati solo N_α punti come posizioni d'equilibrio. Quindi lo spazio delle fasi viene diviso in tante regioni distinte, quante sono le permutazioni possibili permesse dalla legge del reticolo. Si ottengono tutte queste permutazioni mediante lo scambio degli atomi della stessa specie. Esistono evidentemente

$$\Pi(N_\alpha!)$$

permutazioni di questo tipo. Poiché esse sono tutte equivalenti, si ottiene evidentemente l'integrale che appare nella (2b) valutandolo per *una* sola combinazione di atomi, e dividendolo^c poi per il corrispondente numero di permutazioni. Si ottiene quindi immediatamente al posto della (2b)

$$S = \frac{\bar{E}}{\Theta} + \lg \frac{\int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\tau}{h^n}, \quad (3)$$

dove n è il numero di gradi di libertà attivi, e l'integrale sullo spazio delle fasi è da considerare in modo da considerare solo *una* particolare disposizione degli atomi sul reticolo.

Che valore assume S allo zero assoluto? A questo provvede immediatamente la formula. Ma, mediante l'applicazione del medesimo artificio applicato più sopra per il risonatore unidimensionale, si vede che anche qui si deve porre $n = 0$ e sostituire l'integrale sullo spazio delle fasi con $e^{-\frac{\bar{E}}{\Theta}}$. Allora il secondo membro si annulla, così che si ottiene

$$S = 0 \quad (3a)$$

Questa è l'espressione del teorema di Nernst, là dove esso meglio si applica secondo la presente teoria, cioè a corpi cristallini, chimicamente semplici.

Per cristalli misti la teoria produce deviazioni dal teorema di Nernst. Supponiamo per esempio che il reticolo cristallino sia costituito da due specie di atomi α e β che possono essere scambiate liberamente fra loro. Il numero di permutazioni equivalenti ammonta allora a

$$(N_\alpha + N_\beta)!$$

Per l'entropia S in prossimità dello zero assoluto si ottiene, secondo considerazioni del tutto analoghe a quelle che abbiamo svolto più sopra, il valore

$$S = \lg \frac{(N_\alpha + N_\beta)!}{N_\alpha! N_\beta!}. \quad (3b)$$

^cDovrebbe essere moltiplicandolo. [LP]

Gas perfetto con molecola rigida.

Consideriamo un gas chimicamente omogeneo formato da N molecole. In esso siano contenuti N_α atomi della α -esima specie, e quindi $\frac{N_\alpha}{N}$ in ciascuna molecola. Supponiamo dapprima che questo gas si trovi a temperatura così elevata da trovarsi in una regione normale, in cui possiamo considerare come attivi tutti i gradi di libertà delle molecole. Possiamo quindi applicare la formula fondamentale (2b) a questo gas. In questo caso n deve essere posto uguale al triplo del numero di atomi del sistema. L'integrale sullo spazio delle fasi a numeratore del secondo termine viene a dividersi anche qui di nuovo in parti separate che rappresentano le diverse possibilità di permutazione degli atomi nella costruzione delle molecole. Si può anche valutare l'integrale estendendo l'integrazione su *una* di queste regioni, cioè integrando come se il legame molecolare fosse infrangibile, e moltiplicando l'integrale per il numero Z delle possibili permutazioni.

Considero un sistema di coordinate collegato rigidamente con ciascuna delle N molecole, in modo che le posizioni d'equilibrio degli atomi corrispondenti di queste molecole abbiano le stesse coordinate in tutti i sistemi di coordinate; supponiamo che questi sistemi di coordinate siano numerati. È chiaro che possiamo suddividere i nostri atomi in

$$\Pi(N_\alpha!) = \zeta$$

modi distinti nella maniera descritta nei sistemi di coordinate. Io adesso suppongo che tutte queste ζ possibili distribuzioni siano separatamente realizzate, in modo da ottenere ζ modelli del gas, differenziati dalla distribuzione delle molecole sotto i sistemi di coordinate. Adesso permetto a tutti gli N sistemi in ciascuno degli ζ modelli di realizzare tutte le possibili posizioni ed orientazioni; con quale frequenza realizzerò allora una qualunque determinata distribuzione degli atomi del gas, supposti numerati?

Immagino una determinata distribuzione dei sistemi di coordinate nel primo modello. Se adesso scambio fra loro due di questi sistemi (tutti i loro atomi) ottengo una nuova distribuzione degli atomi, come se concepissi gli atomi come numerati. Se io adesso realizzo questa seconda distribuzione dei sistemi in tutti i modelli, allora in uno dei modelli di questa seconda distribuzione dei sistemi corrisponderà la stessa distribuzione degli atomi nello spazio delle fasi che nel primo modello della prima distribuzione di sistemi. Quindi nel nostro esperimento concettuale ogni distribuzione di atomi viene realizzata $N!$ volte, corrispondenti alle $N!$ permutazioni dei sistemi di coordinate.

Però questo non esaurisce il numero di realizzazioni di ogni singola distribuzione degli atomi (numerati) nello spazio. Si ottiene piuttosto una ripetizione ulteriore della distribuzione quando la molecola possiede una simmetria. Se in effetti sono date p disposizioni del sistema di coordinate tali che i punti d'equilibrio di atomi della stessa specie si sovrappongono due a due, allora ci sono in effetti p^N configurazioni dei p sistemi di coordinate che mantengono la stessa distribuzione di atomi. Quindi la stessa distribuzione di atomi appare p^N volte più spesso che nel nostro esperimento concettuale rispetto a quando quella proprietà di simmetria della molecola non è presente.

Il nostro esperimento concettuale produce quindi ogni configurazione degli atomi in tutto $N!p^N$ volte. Il nostro risultato sarebbe troppo grande dello stesso fattore, se moltiplicassimo l'integrale nello spazio delle fasi corrispondente a una singola distribuzione degli

atomi sui sistemi per il numero $\zeta = \Pi(N_\alpha!)$ delle distribuzioni individuali degli atomi fra gli N sistemi. Il fattore corretto è quindi

$$\frac{\Pi(N_\alpha!)}{N!p^N}$$

Otteniamo così, al posto della (2b)

$$S = \frac{\bar{E}}{\Theta} + \lg \frac{\int e^{-\frac{E}{\Theta}} d\tau}{h^n N! p^N}, \quad (4)$$

dove l'integrale deve essere esteso alle configurazioni "permesse dal legame molecolare".

Questa formula non si lascia valutare in modo esatto, dato che noi abbiamo una conoscenza molto imprecisa delle leggi dell'interazione fra gli atomi di una molecola. Tuttavia la si può applicare di nuovo in quelle regioni "normali" che corrispondono a temperature tanto basse che i gradi di libertà corrispondenti ai moti relativi degli atomi nella molecola "dormono". L'integrale sullo spazio delle fasi è uguale alla N -esima potenza dell'integrale corrispondente sulle variabili di stato di *una* molecola

$$I = \int e^{-\frac{\eta}{\Theta}} d\tau,$$

dove η è la funzione energia di *una* molecola.

Distinguiamo adesso tre casi, denotati con α , β e γ , così specificati:

- α) I gradi di libertà della rotazione dormono
- β) Sono attivi due gradi di libertà di rotazione con uguale momento d'inerzia (gas biatomico).
- γ) Tutti e tre i gradi di libertà sono attivi.

Caso α) Indicando la massa con m , le coordinate del centro di massa con x , y e z , le corrispondenti componenti della velocità con ξ , η e ζ , si deve porre

$$\eta = \eta_0 + \frac{m}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

$$d\tau = m^3 dx dy dz d\xi d\eta d\zeta$$

L'integrazione dà

$$I_\alpha = e^{-\frac{\eta_0}{\Theta}} \cdot V (2\pi m\Theta)^{\frac{3}{2}} \quad (5\alpha)$$

Per entrambi gli altri casi riporto solo i risultati del facile calcolo:

$$I_\beta = e^{-\frac{\eta_0}{\Theta}} \cdot V (2\pi m\Theta)^{\frac{3}{2}} \cdot 8\pi^2 I\Theta \quad (5\beta)$$

$$I_\gamma = e^{-\frac{\eta_0}{\Theta}} \cdot V (2\pi m\Theta)^{\frac{3}{2}} \cdot 2^{\frac{9}{2}} \pi^{\frac{7}{2}} (I_1 I_2 I_3)^{\frac{1}{2}} \Theta^{\frac{3}{2}}. \quad (5\gamma)$$

Per $\frac{\bar{E}}{\Theta}$ si deve porre nei tre casi rispettivamente $N(\frac{\eta_0}{\Theta} + 3)$, $N(\frac{\eta_0}{\Theta} + 5)$ e $N(\frac{\eta_0}{\Theta} + 6)^d$ e per n rispettivamente $3N$, $5N$ e $6N$. Il valore da sostituire per p viene ottenuto soprattutto dalla formula chimica. Così si ha per esempio $p = 1$ per HCl, $p = 2$ per H₂ e $p = 12$ per CH₄.

Quindi il compito è completamente risolto per il gas con molecole rigide. L'importanza di queste formule per il calcolo degli equilibri chimici è noto da tempo, così che non ho bisogno di discuterla qui. Esse debbono essere applicate qui solo alla transizione tra l'H₂ "monoatomico" a quello biatomico, nella quale transizione il calore specifico per mole misurato nelle unità di temperatura abituali passa da $\frac{3}{2}R$ a $\frac{5}{2}R$.

La formula (4) in collegamento con (5 α) e (5 β) dà per una molecola relativamente alla detta transizione, quando si intenda rispettivamente per S l'entropia e per E l'energia del solo moto di rotazione

$$S_2 - S_1 = \frac{\bar{E}}{\Theta_2} + \lg \frac{8\pi^2 I \theta_2}{h^2},$$

mentre si ottiene dalla termodinamica

$$S_2 - S_1 = \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{d\bar{E}}{\Theta} = \int \frac{d\bar{E}}{d\Theta} d \lg \Theta = \left| \lg \Theta \frac{d\bar{E}}{d\Theta} \right|_{\Theta_1}^{\Theta_2} - \int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \lg \Theta dc,$$

dove $c = \frac{d\bar{E}}{d\Theta}$ è il calore specifico associato alla rotazione di una molecola, che cresce da 0 a 1 passando dall'uno all'altro stato considerato. Quindi l'ultima formula dà^e

$$S_2 - S_1 = \lg \bar{\Theta} - \lg \bar{E},$$

dove $\bar{\Theta}$ indica un valore medio della temperatura di cambiamento del calore specifico, definito tramite l'equazione

$$\lg \bar{\Theta} = \int_{c=0}^{c=1} \lg \Theta dc \quad (6)$$

che può essere ottenuto dai dati sperimentali. Ponendo uguali le due espressioni ottenute per $S_2 - S_1$ si ottiene

$$\bar{\Theta} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \quad (7)$$

Questa equazione fornisce il momento d'inerzia della molecola d'idrogeno.

Manoscritto non datato, probabilmente scritto in preparazione di una conferenza intitolata "Zur Begründung der Tetrode-Sackurschen Bestimmung der Entropiekonstanten" (Sulla fondazione della determinazione della costante dell'entropia da parte di Tetrode e Sackur), presentata alla riunione del 14 Gennaio 1916 della Deutsche Physikalische Gesellschaft (cf. *Deutsche Physikalische Gesellschaft. Verhandlungen* 18 (1916): 41).

^dSi dovrebbe avere invece $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$ e 3 rispettivamente al posto di 3, 5 e 6. [LP]

^e \bar{E} a secondo membro dovrebbe essere $\bar{\Theta}$. [LP]

Sulla teoria quantistica della radiazione.

La somiglianza formale fra la curva della distribuzione in frequenze della radiazione termica e la distribuzione delle velocità di MAXWELL è troppo suggestiva per poter rimanere nascosta a lungo. Infatti già WIEN venne condotto da questa somiglianza ad un'ulteriore determinazione della legge della radiazione, nell'importante lavoro in cui derivò la sua legge di spostamento

$$\rho = \nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right). \quad (7.1)$$

È noto che egli trovò così l'espressione

$$\rho = \alpha \nu^3 e^{-h\nu/kT}, \quad (7.2)$$

che viene adesso riconosciuta come un'approssimazione corretta per grandi valori di ν/T (legge di radiazione di WIEN). Noi oggi sappiamo che nessun trattamento basato sulla meccanica e l'elettrodinamica classiche può fornire una legge di radiazione applicabile, ma che la teoria classica conduce necessariamente alla legge di RAYLEIGH

$$\rho = \frac{k\alpha}{h} \nu^2 T. \quad (7.3)$$

Quando poi PLANCK, nel suo fondamentale lavoro, ebbe fondato la sua legge di radiazione

$$\rho = \alpha \nu^3 \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}, \quad (7.4)$$

sull'ipotesi di elementi d'energia discreti, da cui la teoria quantistica si sviluppò in rapida successione, quella considerazione di WIEN, che aveva condotto alla relazione (7.2), cadde naturalmente nell'oblio.

Ho recentemente trovato una derivazione della formula di radiazione di PLANCK basata sulle ipotesi fondamentali della teoria quantistica e collegata alle considerazioni originali di WIEN.¹ Questa derivazione merita attenzione non solo a causa della sua semplicità, ma anche perché sembra gettare un po' di luce sui processi di emissione ed assorbimento della radiazione nella materia, che sono per noi ancora così oscuri. Sulla base di alcune ipotesi sull'emissione ed assorbimento della radiazione vicine al punto di vista della teoria quantistica, ho potuto mostrare che le molecole, distribuite su diversi stati in accordo con la teoria quantistica dell'equilibrio termico, sono in equilibrio dinamico con la radiazione di PLANCK; in questo modo si giunge alla formula di PLANCK (7.4) in maniera sorprendentemente semplice e generale. Essa si ottiene dalla condizione che si debba giungere alla distribuzione di equilibrio fra gli stati dell'energia interna della molecola soltanto tramite l'assorbimento e l'emissione di radiazione.

Se le ipotesi sull'interazione fra radiazione e materia qui introdotte colgono nel segno, esse ci debbono fornire ancor più che la corretta distribuzione statistica dell'energia interna della molecola. In effetti, nell'emissione ed assorbimento della radiazione ha luogo anche uno scambio di impulso^a con la molecola; conseguentemente una distribuzione determinata delle velocità delle molecole deve venire a stabilirsi tramite la semplice interazione fra radiazione e molecole. Questa distribuzione deve evidentemente essere la stessa distribuzione delle velocità che le molecole acquisiscono tramite il solo effetto degli urti con le molecole vicine, cioè deve coincidere con la distribuzione di MAXWELL. Si richiede che l'energia cinetica media per grado di libertà che una molecola acquista in un campo di radiazione di PLANCK alla temperatura T sia uguale a $kT/2$; e ciò deve valere indipendentemente dalla natura della molecola considerata ed indipendentemente dalle frequenze che essa assorbe o emette. In questo lavoro vogliamo mostrare che, in generale, basta introdurre questa ulteriore condizione; quindi le nostre semplici ipotesi sui processi elementari di emissione ed assorbimento ottengono un nuovo sostegno.

Per ottenere questo risultato, occorre tuttavia completare le ipotesi espresse precedentemente, dato che esse riguardano esclusivamente lo scambio di energia. Ci si deve porre la domanda: La molecola riceve un impulso, quando assorbe o riceve l'energia ϵ ? Per esempio, consideriamo l'emissione di radiazione dal punto di vista dell'elettrodinamica classica. Quando un corpo emette l'energia ϵ , esso riceve il contraccolpo (impulso) ϵ/c , se tutta l'energia ϵ viene emessa nella stessa direzione. Se invece la radiazione viene emessa in un processo spazialmente simmetrico, per esempio mediante onde sferiche, allora non si verifica nessun contraccolpo. Questa alternativa ha un ruolo anche nella teoria quantistica della radiazione. Tanto se una molecola nella transizione da un dato stato quantistico a un altro acquista l'energia ϵ dalla radiazione, quanto se la cede sotto forma di radiazione, questo processo elementare può essere concepito come avente totalmente o parzialmente una direzione nello spazio o anche come simmetrico (non direzionale). *Si dimostra che possiamo ottenere una teoria priva di contraddizioni solo quando questi processi elementari sono*

¹ *Verh. d. deutschen physikal. Gesellschaft*, Nr. 13/14, 1916, S. 318. Le considerazioni presentate nella memoria citata sono ripetute nel presente lavoro.

^a Traduco "Impuls" con "impulso" per scorrevolezza, commettendo una leggera imprecisione, ma l'espressione "quantità di moto" è notoriamente troppo pesante rispetto all'inglese "momentum" e alla tedesca "Impuls". [LP]

concepiti come *totalmente direzionali*; questo è il risultato principale delle considerazioni che seguono.

§ 1. Ipotesi fondamentali della teoria quantistica. Distribuzione canonica.

Secondo la teoria quantistica, una molecola di una data natura può possedere, indipendentemente dalla sua orientazione e dal suo moto di traslazione, solo una successione discreta di stati $Z_1, Z_2 \dots Z_n \dots$, la cui energia interna è indicata con $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_n \dots$. Se le molecole di questo tipo appartengono a un gas alla temperatura T , la frequenza relativa W_n di questi stati Z_n è data dalla formula che rappresenta la distribuzione canonica della meccanica statistica:

$$W_n = p_n e^{-\epsilon_n/kT}. \quad (7.5)$$

In questa equazione $k = R/N$ è la nota costante di BOLTZMANN, mentre p_n è un numero caratteristico della molecola e dello stato n , indipendente da T , che può essere considerato come il “peso” statistico di questo stato. La formula (7.5) può essere derivata dal principio di BOLTZMANN o per via puramente termodinamica. L'equazione (7.5) è l'espressione della più ampia generalizzazione della legge di distribuzione delle velocità di MAXWELL.

I progressi fondamentali più recenti della teoria quantistica riguardano la determinazione teorica degli stati Z_n possibili in via teorica e dei relativi pesi p_n . Nelle presenti considerazioni di principio non è necessario ottenere una caratterizzazione più precisa degli stati quantistici.

§ 2. Ipotesi sullo scambio d'energia mediante radiazione.

Supponiamo che Z_n e Z_m siano due stati possibili della molecola di gas secondo la teoria quantistica, le cui energie ϵ_n ed ϵ_m soddisfano la diseuguaglianza

$$\epsilon_m > \epsilon_n.$$

La molecola può essere in grado di passare dallo stato Z_n allo stato Z_m mediante l'acquisizione dell'energia radiante $\epsilon_m - \epsilon_n$; ed è anche possibile la transizione dallo stato Z_m allo stato Z_n mediante la cessione di questa energia radiante. La radiazione acquistata o ceduta dalla molecola in questo processo avrà la frequenza ν caratteristica della combinazione di indici (m, n) .

Introduciamo alcune ipotesi sulle leggi che guidano questa transizione. Esse si ottengono dai comportamenti noti dalla teoria classica, traducendoli per il caso di un risonatore di PLANCK.

- a) *Emanazione*.^b Un risonatore di PLANCK che si trova in oscillazione emette energia, secondo HERTZ, in maniera nota, indipendentemente dal fatto che sia o no immerso in un campo esterno. Corrispondentemente una molecola può effettuare una transizione dallo stato Z_m allo stato Z_n , emettendo l'energia $\epsilon_m - \epsilon_n$ di frequenza μ senza lo stimolo di cause esterne. La probabilità dW che questo avvenga nell'elemento temporale dt sarà data da

$$dW = A_m^n dt, \quad (A)$$

dove A_m^n è una costante caratteristica della combinazione di indici data.

La legge statistica qui ipotizzata corrisponde alla legge di una reazione radioattiva, e il processo elementare considerato corrisponde a una reazione in cui vengono emessi raggi γ . Non è necessario supporre che la transizione sia istantanea; la sua durata deve solamente essere trascurabile rispetto ai tempi in cui la molecola si trova negli stati Z_1 ecc.

- b) *Irradiazione*.^c Se il risonatore di PLANCK si trova in un campo di radiazione, la sua energia cambia poiché il campo elettromagnetico della radiazione effettua lavoro sul risonatore; questo lavoro, a seconda delle fasi del risonatore e del campo oscillante, può essere positivo o negativo. Corrispondentemente introduciamo la seguente ipotesi quantistica. Sotto l'azione della densità di radiazione ρ di frequenza ν una molecola può passare dallo stato Z_n allo stato Z_m , acquistando l'energia radiante $\epsilon_m - \epsilon_n$, secondo la legge di probabilità

$$dW = B_n^m \rho dt. \quad (B)$$

Allo stesso modo sarà possibile la transizione $Z_m \rightarrow Z_n$ sotto l'effetto della radiazione, dove viene liberata l'energia $\epsilon_m - \epsilon_n$, secondo la legge di probabilità

$$dW = B_m^n \rho dt. \quad (B')$$

B_n^m e B_m^n sono delle costanti. Entrambi i processi verranno chiamati "Transizioni mediante irradiazione".

Domandiamoci adesso quale impulso venga trasmesso alla molecola nelle transizioni considerate. Cominciamo dal processo di irradiazione. Quando un fascio di radiazione di direzione determinata compie lavoro su un risonatore di PLANCK, l'energia corrispondente viene sottratta al fascio. Questo trasferimento d'energia implica, secondo la legge dell'impulso, anche un trasferimento di impulso dal fascio di radiazione al risonatore. Quest'ultimo subisce quindi una spinta nella direzione di propagazione del fascio di radiazione. Se l'energia trasferita è negativa, allora anche la spinta sul risonatore è nella direzione opposta. Nei termini dell'ipotesi quantistica questo implica ciò che segue. Quando, mediante

^bTraduco "Ausstrahlung" con "emanazione". Adesso viene usato prevalentemente il termine "emissione spontanea". [LP]

^cTraduco "Einstrahlung" con "irradiazione". I processi di irradiazione comprendono l'assorbimento di radiazione e l'emissione stimolata. [LP]

irraggiamento con un fascio di radiazione, ha luogo la transizione $Z_n \rightarrow Z_m$, allora viene trasmesso alla molecola un impulso pari a $(\epsilon_m - \epsilon_n)/c$ nella direzione di propagazione del fascio. Nella transizione $Z_m \rightarrow Z_n$ l'impulso trasferito ha la stessa grandezza, ma direzione opposta. Nel caso in cui la molecola è sottoposta contemporaneamente a diversi fasci di radiazione supponiamo che tutta l'energia $\epsilon_m - \epsilon_n$ di un processo elementare venga sottratta o ceduta ad uno di questi fasci di radiazione, così che l'impulso $(\epsilon_m - \epsilon_n)/c$ viene trasmesso alla molecola anche in questo caso.

Nel caso di cessione di energia tramite emanazione di radiazione non viene trasferito in totale nessun impulso al risonatore, nel caso del risonatore di PLANCK, poiché secondo la teoria classica l'emissione di radiazione ha luogo mediante onde sferiche. Tuttavia abbiamo già notato che possiamo ottenere una teoria quantistica priva di contraddizioni solo se supponiamo che anche il processo di emanazione sia un processo direzionale. Quindi in ogni processo elementare di emanazione ($Z_m \rightarrow Z_n$) viene trasferito alla molecola un impulso di grandezza $(\epsilon_m - \epsilon_n)/c$. Se la molecola non è isotropa, giungiamo alla stessa affermazione se la sua orientazione cambia nel tempo secondo le leggi del caso. Inoltre si deve fare la stessa ipotesi anche per le leggi statistiche (B) e (B') dell'irradiazione, perché altrimenti le costanti B_n^m e B_m^n verrebbero a dipendere dalla direzione, ciò che possiamo evitare mediante questa ipotesi di isotropia o pseudoisotropia (mediante una media temporale) della molecola.

§ 3. Derivazione della legge di radiazione di Planck.

Domandiamoci adesso quale deve essere la densità di radiazione ρ perché lo scambio di energia tra radiazione e molecole permessa dalle leggi statistiche (A), (B) e (B') non violi la distribuzione delle molecole data dall'equazione (7.5). Per ciò è necessario e sufficiente che nell'unità di tempo avvengano tanti processi elementari del tipo (B) quanti, in totale, dei tipi (A) e (B'). Tramite (7.5), (A), (B) e (B') otteniamo, per i processi che riguardano la combinazione di indici (m, n) , l'equazione

$$p_n e^{-\epsilon_n/kT} B_n^m \rho = p_m e^{-\epsilon_m/kT} (B_m^n \rho + A_m^n).$$

Se poi ρ diverge con il crescere di T , ciò che vogliamo supporre, ci deve essere la seguente relazione fra le costanti B_n^m e B_m^n :

$$p_n B_n^m = p_m B_m^n. \quad (7.6)$$

Dalla nostra equazione otteniamo come condizione per l'equilibrio dinamico

$$\rho = \frac{A_m^n / B_m^n}{e^{(\epsilon_m - \epsilon_n)/kT} - 1}. \quad (7.7)$$

Questa è la dipendenza dalla temperatura della densità di radiazione secondo la legge di PLANCK. Dalla legge si sposta di WIEN (7.1) segue immediatamente che deve valere

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \alpha v^3, \quad (7.8)$$

$$\epsilon_m - \epsilon_n = h\nu, \quad (7.9)$$

dove α e h sono costanti universali. Per determinare il valore numerico della costante α sarebbe necessario disporre di una teoria esatta dei processi elettrodinamici e meccanici; per il momento possiamo ricorrere qui al trattamento del caso limite di RAYLEIGH delle alte temperature, in cui si può applicare la teoria classica.

L'equazione (7.9) rappresenta evidentemente la seconda regola generale nella teoria degli spettri di BOHR, che, grazie alle estensioni dovute a SOMMERFELD ed EPSTEIN, possiamo ben considerare come facente parte del patrimonio accertato della nostra scienza. Essa contiene implicitamente anche la legge di equivalenza fotochimica, come ho mostrato altrove.^d

§ 4. Metodo per il calcolo del moto delle molecole nel campo di radiazione.

Applichiamoci adesso a determinare il moto compiuto dalle nostre molecole sotto l'influenza della radiazione. Sfruttiamo a questo scopo un metodo ben noto nella teoria del moto browniano, e che ho già utilizzato diverse volte per il calcolo dei movimenti in un campo di radiazione. Per semplificare il calcolo lo svilupperemo per il caso in cui i moti si svolgono solamente in una direzione, e cioè la direzione dell'asse X del sistema di coordinate. Ci accontenteremo inoltre di valutare il valor medio dell'energia cinetica del moto di traslazione e rinunceremo anche alla dimostrazione che queste velocità sono distribuite secondo la legge di MAXWELL. Supporremo che la massa M della molecola sia tanto grande da permetterci di trascurare le potenze superiori di v/c rispetto alle inferiori; possiamo quindi applicare alla molecola la meccanica abituale. Possiamo inoltre eseguire il calcolo, senza nuocere alla generalità, come se gli stati di indici m e n fossero gli unici in cui la molecola può trovarsi.

L'impulso Mv di una molecola subisce in un breve intervallo di tempo τ delle variazioni di due tipi. Sebbene la radiazione sia diretta uniformemente in tutte le direzioni, la molecola, a causa del suo moto, subisce una forza dovuta alla radiazione che agisce in direzione contraria al moto. Questa forza vale Rv , dove R è una costante che verrà valutata più tardi. Questa forza porterebbe la molecola alla quiete, se l'irregolarità delle interazioni con la radiazione non avesse per conseguenza che nel tempo τ viene trasferito alla molecola un impulso Δ di segno e grandezza variabile; questo influsso irregolare manterrà direttamente un certo moto della particella contro la forza citata prima. Alla fine del corto intervallo di tempo τ considerato l'impulso della particella avrà il valore

$$Mv - Rv\tau + \Delta.$$

Dato che la distribuzione delle velocità deve rimanere costante nel tempo, la media della grandezza indicata deve essere grande quanto la grandezza Mv ; le medie dei quadrati di entrambe le quantità, valutata lungo un tempo molto lungo o su un numero molto grande

^dCf. A. EINSTEIN, Thermodynamische begründung der photochemischen Äquivalenzgesetz, *Annalen der Physik* **37** 832–838 (1912). [LP]

di molecole, debbono quindi essere uguali:

$$\overline{(Mv - Rv\tau + \Delta)^2} = \overline{(Mv)^2}.$$

Poiché abbiamo già tenuto conto dell'effetto sistematico della velocità v sull'impulso, dobbiamo trascurare la media $\overline{v\Delta}$. Sviluppando il membro di sinistra dell'equazione si ottiene

$$\overline{\Delta^2} = 2RM\overline{v^2}\tau. \quad (7.10)$$

La media $\overline{v^2}$ delle velocità al quadrato delle nostre molecole, prodotta dall'interazione con la radiazione a temperatura T , deve essere grande quanto la media $\overline{v^2}$ data dalla legge dei gas a temperatura T secondo la teoria cinetica. Poiché altrimenti la presenza della nostra molecola violerebbe l'equilibrio termico fra la radiazione termica e un qualunque gas alla stessa temperatura. Si deve quindi avere

$$\frac{\overline{Mv^2}}{2} = \frac{kT}{2}. \quad (7.11)$$

L'equazione (7.10) diventa quindi

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = 2RkT. \quad (7.12)$$

L'investigazione va adesso continuata nella maniera seguente. Data una radiazione ($\rho(v)$), $\overline{\Delta^2}$ e R debbono poter essere calcolate dalle nostre ipotesi sull'interazione fra radiazione e molecole. Sostituendo il risultato nella (7.12), questa equazione deve essere identicamente soddisfatta se ρ viene espressa in funzione di v e T mediante l'equazione di PLANCK (7.4).

§ 5. Calcolo di R .

Si supponga che una molecola del tipo considerato si muova di moto uniforme con velocità v lungo l'asse X del sistema di coordinate K considerato. Vogliamo determinare l'impulso trasferito in media dalla radiazione alla molecola nell'unità di tempo. Per poterlo calcolare dobbiamo valutare la radiazione in un sistema di coordinate K' in quiete rispetto alla molecola considerata. Infatti abbiamo formulato le nostre ipotesi sull'emissione ed assorbimento soltanto per una molecola in quiete. La trasformazione al sistema K' è stata effettuata diverse volte in letteratura, e in modo particolarmente accurato nella tesi berlinese di MOSENGEIL^e. Tuttavia, per completezza, ripeterò qui quelle semplici considerazioni.

Rispetto a K la radiazione è isotropa; cioè la radiazione associata a un determinato angolo sferico infinitesimo $d\kappa$ rispetto alla direzione del raggio nell'intervallo di frequenze dv per unità di volume è data da

$$\rho dv \frac{d\kappa}{4\pi} \quad (13)$$

^eVON MOSENGEIL, K., Theorie der stationären Strahlung in einem gleichförmig bewegten Hohlraum, *Annalen der Physik*, **327** 865-906 (1907). Curato da MAX PLANCK dopo la prematura scomparsa dell'autore.[LP]

dove ρ dipende solo dalla frequenza ν , ma non dalla direzione. A questa stessa radiazione corrisponde, rispetto al sistema di coordinate K' una radiazione che è caratterizzata anch'essa da un intervallo di frequenze $d\nu'$ e un angolo solido $d\kappa'$. La densità in volume di questa radiazione corrispondente è

$$\rho'(\nu', \phi') d\nu' \frac{d\kappa'}{4\pi} \quad (13')$$

Questa relazione definisce ρ' . Essa dipende dalla direzione, che viene definita in maniera usuale dall'angolo ϕ' che essa forma con l'asse X' e dall'angolo ψ' che la sua proiezione sul piano $Y'-Z'$ forma con l'asse Y' . Questi angoli corrispondono agli angoli ϕ e ψ che determinano in maniera analoga la direzione di $d\kappa$ rispetto a K .

Anzitutto è chiaro che debbono valere le stesse leggi di trasformazione fra (13) e (13') che per i quadrati dell'ampiezza A^2 e A'^2 di un'onda piana della direzione considerata. Quindi si ha, nell'approssimazione desiderata,

$$\frac{\rho'(\nu', \phi') d\nu' d\kappa'}{\rho(\nu) d\nu d\kappa} = 1 - 2\frac{\nu}{c} \cos \phi \quad (14)$$

ovvero

$$\rho'(\nu', \phi') = \rho(\nu) \frac{d\nu}{d\nu'} \frac{d\kappa}{d\kappa'} \left(1 - 2\frac{\nu}{c} \cos \phi\right) \quad (14')$$

La teoria della relatività ci fornisce le formule, valide nell'approssimazione desiderata,

$$\nu = \nu' \left(1 - \frac{\nu}{c} \cos \phi\right) \quad (15)$$

$$\cos \phi' = \cos \phi - \frac{\nu}{c} + \frac{\nu}{c} \cos^2 \phi \quad (16)$$

$$\psi' = \psi \quad (17)$$

Segue dalla (15) con l'approssimazione desiderata

$$\nu = \nu' \left(1 + \frac{\nu}{c} \cos \phi'\right).$$

Si ha quindi, sempre nell'approssimazione desiderata,

$$\rho(\nu) = \rho\left(\nu' + \frac{\nu}{c} \nu' \cos \phi'\right)$$

ovvero

$$\rho(\nu) = \rho(\nu') + \frac{\partial \rho}{\partial \nu}(\nu') \frac{\nu}{c} \cos \phi' \quad (18)$$

Si ha inoltre, secondo le (15), (16) e (17),

$$\begin{aligned} \frac{d\nu'}{d\nu} &= 1 + \frac{\nu}{c} \cos \phi' \\ \frac{d\kappa'}{d\kappa} &= \frac{\sin \phi d\phi d\psi}{\sin \phi' d\phi' d\psi'} = \frac{d(\cos \phi)}{d(\cos \phi')} = 1 - 2\frac{\nu}{c} \cos \phi'. \end{aligned}$$

Sfruttando queste relazioni e la (18), la (14') diventa

$$\rho'(v', \phi') = \left[(\rho)_{v'} + \frac{v}{c} v' \cos \phi' \left(\frac{\partial \rho}{\partial v} \right)_{v'} \right] \left(1 - 3 \frac{v}{c} \cos \phi' \right) \quad (19)$$

Con l'aiuto della (19) e delle nostre ipotesi sull'emissione ed assorbimento della radiazione da parte della molecola possiamo calcolare facilmente l'impulso medio fornito alla molecola per unità di tempo. Prima di farlo, dobbiamo però dire ancora qualche cosa sulla giustificazione del procedimento utilizzato. Si potrebbe obiettare che le equazioni (14), (15), (16) trovano il loro fondamento nella teoria di MAXWELL del campo elettromagnetico, che non è compatibile con la teoria quantistica. Questa obiezione colpisce però più la forma che la sostanza della cosa. Infatti, qualunque forma prenda alla fine la teoria dei processi elettromagnetici, il principio di Doppler e la legge dell'aberrazione dovranno comunque rimanere validi, e quindi anche le equazioni (15) e (16). Inoltre la relazione energetica (14) ha una validità sicuramente più ampia della teoria ondulatoria; questa legge di trasformazione vale, secondo la teoria della relatività, anche per la densità d'energia di una particella di massa a riposo infinitesimamente piccola, che si muove a velocità prossima a quella della luce. L'equazione (19) può quindi mantenere validità per qualunque teoria della radiazione.—

Secondo la (B) la radiazione relativa all'angolo solido $d\kappa'$ permette che avvengano in ogni secondo un numero di processi elementari di assorbimento del tipo $Z_n \rightarrow Z_m$

$$B_n^m \rho(v', \phi') \frac{d\kappa'}{4\pi},$$

se dopo ciascuno di questi processi elementari la molecola viene riportata immediatamente nello stato Z_n . In realtà, secondo la (5), la frazione di tempo in cui essa permane nello stato Z_n è data da

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\epsilon_n/kT},$$

dove abbiamo posto per abbreviare

$$S = p_n e^{-\epsilon_n/kT} + p_m e^{-\epsilon_m/k_B T}. \quad (20)$$

Il numero di questi processi per secondo vale dunque in realtà

$$\frac{1}{S} p_n e^{-\epsilon_n/kT} B_n^m \rho(v', \phi') \frac{d\kappa'}{4\pi}$$

In ciascun processo elementare di questo tipo viene fornito all'atomo un impulso pari a $(\epsilon_m - \epsilon_n) \cos \phi' / c$ nella direzione dell'asse X' positivo. In maniera analoga abbiamo trovato, sulla base di (B'), che il numero corrispondente di processi elementari di assorbimento del tipo $Z_m \rightarrow Z_n$ al secondo vale

$$\frac{1}{S} p_m e^{-\epsilon_m/kT} B_m^n \rho(v', \phi') \frac{d\kappa'}{4\pi},$$

e che in ciascun processo elementare di questo tipo viene fornito alla molecola un impulso pari a $-(\epsilon_m - \epsilon_n) \cos \phi' / c$. Quindi, tenendo conto delle (6) e (9), l'impulso fornito in tutto alla molecola dall'assorbimento per unità di tempo è dato da

$$-\frac{h\nu'}{c^2 S} p_n B_n^m \left(e^{-\epsilon_n/kT} - e^{-\epsilon_m/kT} \right) \int \rho(\nu', \phi') \cos \phi' \frac{d\kappa'}{4\pi},$$

dove bisogna estendere l'integrazione a tutti gli elementi di angolo solido. Effettuando l'integrazione otteniamo, tramite la (19), il valore

$$-\frac{h\nu}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m \left(e^{-\epsilon_n/kT} - e^{-\epsilon_m/kT} \right) \cdot \nu.$$

Qui la frequenza agente è scritta di nuovo ν (piuttosto che ν').

Questa espressione rappresenta però l'intero impulso medio trasferito a una molecola animata dalla velocità ν nell'unità di tempo. È infatti chiaro che, visti nel sistema K' , i processi elementari di emanazione che hanno luogo senza azione della radiazione non hanno nessuna direzione privilegiata, e quindi non possono fornire in media nessun impulso alla molecola. Otteniamo così come risultato finale della nostra trattazione:

$$R = \frac{h\nu}{c^2 S} \left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) p_n B_n^m e^{-\epsilon_n/kT} \left(1 - e^{-h\nu/kT} \right) \quad (21)$$

§ 6. Calcolo di $\overline{\Delta^2}$.

È molto più semplice calcolare l'azione dell'irregolarità dei processi elementari sul comportamento meccanico della molecola. In effetti, nel grado d'approssimazione a cui ci siamo limitati fin dall'inizio, possiamo effettuare questo calcolo partendo da una molecola in quiete.

Si supponga che per un qualche evento la molecola riceva un impulso λ nella direzione X . Questo impulso sarà di grandezza e direzione diverse nei diversi casi. Vale però per λ una legge di probabilità tale che la media di λ si annulla. Siano adesso $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ i valori degli impulsi trasmessi alla molecola nella direzione X da diverse cause fra loro indipendenti, così che l'impulso fornito in totale sia dato da

$$\Delta = \sum \lambda_\nu.$$

Allora, mentre i valori medi $\overline{\lambda_\nu}$ dei singoli λ_ν si annullano, si ha

$$\overline{\Delta^2} = \sum \overline{\lambda_\nu^2} \quad (22)$$

Supponendo che i valori medi $\overline{\lambda_\nu^2}$ dei singoli impulsi siano uguali fra loro ($= \overline{\lambda^2}$), e che ℓ sia il numero totale degli eventi che apportano impulso, vale la relazione

$$\overline{\Delta^2} = \ell \overline{\lambda^2} \quad (22a)$$

Secondo le nostre ipotesi, in ogni evento di assorbimento ed emissione viene trasferito alla molecola l'impulso

$$\lambda = \frac{h\nu}{c} \cos \phi$$

Qui ϕ rappresenta l'angolo fra l'asse delle X e una direzione scelta a caso. Si ottiene quindi

$$\overline{\lambda^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 \quad (23)$$

Dato che supponiamo che tutti i processi elementari che avvengono siano da concepirsi come eventi indipendenti, possiamo applicare l'equazione (22a). Allora ℓ è il numero totale dei processi elementari che avvengono nel tempo τ . Questo è il doppio del numero dei processi $Z_n \rightarrow Z_m$ nel tempo τ . Vale dunque

$$\ell = \frac{2}{S} p_n B_n^m e^{-\epsilon_n/kT} \rho \tau \quad (24)$$

Si ottiene dunque dalle (23), (24) e (22),

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{2}{3S} \left(\frac{h\nu}{c} \right)^2 p_n B_n^m e^{-\epsilon_n/kT} \rho \quad (25)$$

§ 7. Risultato.

Adesso, per mostrare che nelle nostre ipotesi fondamentali i trasferimenti di impulso subiti dalla molecola a causa della radiazione non violino mai l'equilibrio termodinamico, dobbiamo semplicemente sostituire i valori di $\overline{\Delta^2}/\tau$ e di R calcolati rispettivamente nella (25) e nella (21), dato che nella (21) la grandezza

$$\left(\rho - \frac{1}{3} \nu \frac{\partial \rho}{\partial \nu} \right) \left(1 - e^{h\nu/kT} \right)$$

può essere sostituita da $(\rho/3)(h\nu/kT)$ per la (4). Si osserva immediatamente che la nostra equazione fondamentale (12) è soddisfatta identicamente.—

Le considerazioni qui concluse forniscono un forte sostegno alle ipotesi introdotte nel § 2 sull'interazione fra materia e radiazione mediante processi di assorbimento ed emissione, rispettivamente tramite irradiazione ed emanazione. Sono stato condotto a queste ipotesi dal tentativo di postulare nella maniera più semplice possibile un comportamento quantistico della molecola che sia analogo a quello di un risonatore di PLANCK nella teoria classica. Abbiamo ottenuto senza fatica da supposizioni quantistiche generali tanto la seconda regola di BOHR (equazione 9) che la formula di radiazione di PLANCK.

Mi sembra che il risultato più importante riguardi l'impulso trasmesso alla molecola dall'irradiazione ed emanazione. Se si modificano le nostre ipotesi relative si ottiene una violazione dell'equazione (12); non sembra possibile mantenere l'accordo con questa relazione, basata sulla teoria del calore, che sulla base delle nostre ipotesi. Quindi possiamo considerare ciò che segue come dimostrato in modo abbastanza sicuro.

Quando un fascio di radiazione fa sì che una molecola incontrata assume o cede una quantità d'energia $h\nu$ in forma di radiazione (irradiazione), allora viene sempre fornito l'impulso $h\nu/c$ alla molecola, e precisamente nel caso di acquisto d'energia nella direzione di propagazione del fascio, e nella cessione d'energia nella direzione opposta. Se la molecola si trova sotto l'azione di diversi fasci di radiazione, soltanto uno di essi partecipa a un processo elementare di irradiazione; questo fascio determina quindi da solo la direzione dell'impulso trasmesso alla molecola.

Se la molecola subisce la perdita di un'energia $h\nu$ senza influssi esterni, cedendola sotto forma di radiazione (emanazione), anche questo processo è *direzionale*. Non si dà emanazione in onde sferiche. Nello stato attuale della teoria la molecola subisce un contraccolpo della grandezza $h\nu/c$ in una direzione determinata solo "a caso".

Queste proprietà dei processi elementari conseguenti all'equazione (12) fanno apparire quasi inevitabile l'elaborazione di una teoria propriamente quantistica della radiazione. La debolezza della teoria sta da una parte nel fatto che essa non ci porta più vicini, alla fine, alla teoria ondulatoria, e dall'altra, che essa abbandona il tempo e la direzione dei processi elementari al "caso"; serbo tuttavia un'assoluta fiducia nell'attendibilità del metodo utilizzato.

Deve trovare posto qui ancora un'osservazione generale. Quasi tutte le teorie della radiazione termica si basano sulla considerazione dell'interazione tra radiazione e molecole. Ma in generale ci si limita alla trattazione dello scambio di *energia*, senza tenere conto dello scambio di *impulso*. Ci si sente autorizzati a farlo dato che la piccolezza degli impulsi trasmessi implica che essi siano in effetti quasi sempre trascurabili di fronte ad altre cause di moto. Ma per la trattazione *teorica* quelle piccole azioni debbono essere considerate assolutamente dello stesso valore degli evidenti trasferimenti di *energia*, poiché energia ed impulso sono strettamente legati l'una all'altro; quindi non si può considerare come giustificata una teoria in cui si dimostri che gli impulsi trasmessi dalla radiazione alla materia non conducono ai moti richiesti dalla teoria del calore.

Phys. Z. **18** 121–128 (1917).

Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico.

Non esiste ancora una teoria quantistica del gas perfetto monoatomico libera da ipotesi arbitrarie. Questa lacuna sarà colmata nel seguito, sulla base di un metodo nuovo, dovuto al sig. D. BOSE, su cui questo autore ha fondato una derivazione molto notevole della formula della radiazione di PLANCK¹.

§ 1. Le celle.

Il volume di fase di una certa regione delle coordinate x, y, z e dei relativi momenti p_x, p_y, p_z di una molecola monoatomica viene espresso dall'integrale

$$\Phi = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z. \quad (1)$$

Se V è il volume accessibile alla molecola, allora il volume di fase di tutti gli stati la cui energia $E = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ è inferiore a un dato valore E , è dato da

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3}\pi (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (1a)$$

Ne segue che il numero Δs di celle associate a una data regione elementare ΔE dell'energia è

$$\Delta s = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \Delta E.$$

Per $\frac{\Delta E}{E}$ piccolo a piacere, si può sempre scegliere V tanto grande che Δs sia un numero molto grande.

¹Di prossima pubblicazione in "Zeitschr. für Physik".

§ 2. Probabilità degli stati ed entropia.

Definiamo adesso lo stato macroscopico del gas.

Siano contenute nel volume V n molecole di massa m . Di esse, Δn possiedano valori d'energia compresi fra E e $E + \Delta E$. Esse si distribuiscono nelle Δs celle. Delle Δs celle

$$\begin{array}{lll} p_0 \Delta s & \text{conterranno} & \text{zero molecole,} \\ p_1 \Delta s & \text{"} & \text{1 molecola,} \\ p_2 \Delta s & \text{"} & \text{2 molecole,} \\ & & \text{ecc.} \end{array}$$

Le probabilità p_r relative alla cella s sono quindi evidentemente funzione del numero s della cella e del numero intero r , e quindi saranno indicate più dettagliatamente con p_r^s nel seguito. È quindi chiaro che per ogni s si ha

$$\sum_r p_r^s = 1. \quad (3)$$

Date le p_r^s e dato Δn , il numero delle possibili distribuzioni delle Δn molecole sulla regione d'energia considerata vale

$$\frac{\Delta s!}{\prod_{r=0}^{\infty} (p_r^s \Delta s)!}$$

che può essere espresso, tramite la formula di STIERLING e l'equazione (3), nella forma

$$\frac{1}{\prod_r p_r^{s \Delta s p}}$$

dove si può anche introdurre il prodotto esteso a tutti gli indici r e s :

$$\frac{1}{\prod_{rs} p_r^{s p_r^s}}. \quad (4)$$

Se il prodotto viene esteso a tutti i valori di s da 1 a ∞ , chiaramente la (4) rappresenta il numero totale di complessioni, cioè la probabilità nel senso di PLANCK di uno stato (macroscopico) del gas definito tramite le p_r^s . Per l'entropia di questo stato la formula di BOLTZMANN dà l'espressione

$$S = -\kappa \lg \sum_{sr} (p_r^s \lg p_r^s). \quad (5)$$

§ 3. Equilibrio termodinamico.

All'equilibrio termodinamico S raggiunge un massimo, in cui oltre la (3) debbono essere soddisfatte le condizioni ulteriori che il numero totale di atomi n e l'energia totale \bar{E} possiedano valori dati. Chiaramente, queste condizioni vengono espresse dalle seguenti

equazioni²

$$n = \sum_{sr} r p_r^s \quad (6)$$

$$\bar{E} = \sum_{sr} E^s r p_r^s, \quad (7)$$

dove E^s denota l'energia di una molecola che appartiene alla cella di fase numero s . Dalla (1a) segue facilmente che

$$\left. \begin{aligned} E^s &= c s^{\frac{2}{3}} \\ c &= (2m)^{-1} h^2 \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Valutando la variazione rispetto alle variabili p_r^s si trova che con una scelta opportuna delle costanti β^s , A e B si deve avere

$$\left. \begin{aligned} p_r^s &= \beta^s e^{-\alpha^s r} \\ \alpha^s &= A + B s^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Secondo la (3) si deve avere qui

$$\beta^s = 1 - e^{-\alpha^s}. \quad (10)$$

Di qui si ottiene per il numero medio di molecole per cella

$$\begin{aligned} &= \sum_r p_r^s = \beta^s \sum_r r e^{-\alpha^s r} = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} \left(\sum e^{-\alpha^s} \right) \\ &= -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha^s}} \right) = \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}. \end{aligned} \quad (11)$$

Le equazioni (6) e (7) prendono quindi la forma

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (6a)$$

$$\bar{E} = c \sum_s \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s} - 1}, \quad (7a)$$

le quali equazioni determinano le costanti A e B insieme con la

$$\alpha^s = A + B s^{\frac{2}{3}}.$$

Così la legge della distribuzione macroscopica degli stati all'equilibrio termodinamico è pienamente determinata.

Sostituendo i risultati di questo paragrafo nella (5) si ottiene per l'entropia totale l'espressione

$$S = -\kappa \left\{ \sum_s \left[\lg \left(1 - e^{-\alpha^s} \right) \right] - A n - \frac{B}{c} \bar{E} \right\}. \quad (12)$$

² $n^s = \sum_r r p_r^s$ è in effetti il numero medio di molecole che si trovano entro la cella s .

Dobbiamo calcolare la temperatura del sistema. A questo scopo applichiamo l'equazione di definizione dell'entropia a un riscaldamento isopnico infinitamente piccolo, e otteniamo

$$d\bar{E} = T dS = -\kappa T \left\{ \sum_s \frac{d\alpha^s}{1 - e^{-\alpha^s}} - n dA - \frac{\bar{E}}{c} dB - Bd \left(\frac{\bar{E}}{c} \right) \right\},$$

che, tenendo conto delle (9), (6) e (7), dà

$$d\bar{E} = \kappa T B d \left(\frac{\bar{E}}{c} \right) = \kappa T \frac{B}{c} d\bar{E}$$

ovvero

$$\frac{1}{\kappa T} = \frac{B}{c}. \quad (13)$$

Con ciò la temperatura viene ad essere indirettamente espressa tramite l'energia e le altre grandezze date. Dalle (12) e (13) segue ancora che l'energia libera F del sistema è data da

$$F = \bar{E} - TS = \kappa T \left\{ \lg \sum_s (1 - e^{-\alpha^s}) - An \right\}. \quad (14)$$

Per la pressione del gas si ottiene da ciò

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\kappa T \frac{\bar{E}}{c} \frac{\partial B}{\partial V} = -\bar{E} \frac{\partial \lg c}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}. \quad (15)$$

Si ottiene quindi il notevole risultato che la relazione fra l'energia cinetica e la pressione ha la stessa forma che nella teoria classica dove essa viene derivata dal teorema del viriale.

§ 4. La teoria classica come caso limite.

Trascurando l'unità rispetto a e^{α^s} si ottengono i risultati della teoria classica; nel seguito saranno rapidamente ottenute le condizioni alle quali questa approssimazione è giustificata. Secondo le (11), (9) e (13) il numero medio n' di molecole per cella è dato da

$$n' = e^{-\alpha^s} = e^{-A} \cdot e^{-\frac{E^s}{\kappa T}}. \quad (11a)$$

Il numero di molecole la cui energia appartiene alla regione elementare dE^s è quindi data, secondo la (8), da

$$\frac{3}{2} c^{-\frac{3}{2}} e^{-A} e^{-\frac{E}{\kappa T}} E^{\frac{1}{2}} dE, \quad (11b)$$

in accordo con la teoria classica. L'equazione (6) a sua volta dà, applicando la stessa approssimazione,

$$e^A = \pi^{\frac{3}{2}} h^{-3} \frac{V}{n} (2m\kappa T)^{\frac{3}{2}}. \quad (16)$$

Per l'idrogeno a pressione atmosferica questa grandezza vale circa $6 \cdot 10^4$, quindi molto più grande di 1. Quindi qui la teoria classica costituisce un'ottima approssimazione. Gli errori diventano però più grandi all'aumentare della densità e al diminuire della temperatura

e diventano intrattabili per l'elio in prossimità del punto critico; in ogni caso non si può assolutamente più parlare di un gas perfetto.

Valutiamo adesso dalla (12) l'entropia per il nostro caso limite. Sostituendo nella (12) $\lg(1 - e^{-\alpha^s})$ con $-e^{-\alpha^s}$ e questo con $-\frac{1}{e^{\alpha^s}-1}$, si ottiene, tenendo conto della (6a)

$$S = \nu R \lg \left[e^{\frac{5}{2}} \frac{V}{h^3 n} (2\pi\kappa T)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (17)$$

dove ν è il numero di moli ed R la costante dell'equazione di stato dei gas perfetti. Il risultato per il valore assoluto dell'entropia sta in accordo con risultati ben noti della statistica quantistica.

Secondo la teoria qui presentata il teorema di NERNST per i gas perfetti è soddisfatto. In effetti le nostre formule non possono essere applicate immediatamente a temperature estremamente basse, poiché nella loro derivazione abbiamo supposto che le p_r^s varino infinitamente poco quando s varia di 1. Ciò nonostante si riconosce immediatamente che l'entropia deve annullarsi allo zero assoluto. Poiché allora tutte le molecole debbono trovarsi nella prima cella; per questo stato, però, esiste un'unica distribuzione nel senso del nostro calcolo. Da questo segue immediatamente la correttezza dell'asserzione.

§ 5. Deviazioni dall'equazione di stato della teoria classica.

I nostri risultati relativi all'equazione di stato sono contenuti nelle seguenti equazioni:

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s}-1} \quad (18) \quad \text{(cf. (6a))}$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} pV = c \sum_s \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s}-1} \quad (19) \quad \text{(cf. (7a) e (15))}$$

$$\alpha^s = A + \frac{cs^{\frac{2}{3}}}{\kappa T} \quad (20) \quad \text{(cf. (9) e (13))}$$

$$c = \frac{E^s}{s^{\frac{2}{3}}} = \frac{h^s}{2m} \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}}. \quad (21) \quad \text{(cf. (8))}$$

Vogliamo adesso trasformare e discutere questi risultati. Dalle considerazioni del § 4 segue che la quantità e^{-A} , che vogliamo denotare con λ , è minore di 1. Essa è una misura della "degenerazione" del gas. Possiamo adesso scrivere le (18) e (19) in forma di sommatorie doppie nella maniera seguente

$$n = \sum_{s\tau} \lambda^\tau e^{-\frac{cs^{\frac{2}{3}}\tau}{\kappa T}} \quad (18a)$$

$$\bar{E} = c \sum_{s\tau} s^{\frac{2}{3}} \lambda^\tau e^{-\frac{cs^{\frac{2}{3}}\tau}{\kappa T}}, \quad (19a)$$

dove τ è da sommare da 1 a ∞ per ciascun σ .^a

^aDovrebbe essere s. [LP]

Possiamo completare la somma su s sostituendola con un'integrazione tra 0 e ∞ . Ciò è permesso a causa della lenta variazione della funzione esponenziale con σ . Otteniamo così

$$n = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\kappa T}{c} \right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau} \quad (18b)$$

$$\bar{E} = c \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{\kappa T}{c} \right)^{\frac{5}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau}. \quad (19b)$$

La (18b) esprime il parametro di degenerazione λ in funzione di V , T e n , e conseguentemente la (19b) esprime l'energia e quindi anche la pressione del gas.

La discussione generale di queste equazioni può avvenire ricercando la funzione che esprime la somma nella (19b) mediante la somma nella (18b). Dividendo fra loro queste espressioni si ottiene in generale

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \frac{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau}}{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau}}. \quad (22)$$

L'energia media delle molecole del gas (così come la pressione) alla stessa temperatura è quindi sempre minore del valore classico, ed in effetti il fattore che ne esprime la riduzione è tanto più piccolo quanto più grande è il parametro di degenerazione λ . Esso è a sua volta, tramite le (18b) e (21) una funzione determinata di $\left(\frac{V}{n}\right)^{\frac{2}{3}} m T$.

Se λ è così piccolo che si possa trascurare λ^2 rispetto a 1 si ottiene

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \left[1 - 0.0318 h^3 \frac{n}{V} (2\pi m \kappa T)^{-\frac{3}{2}} \right]. \quad (22a)$$

Vediamo adesso come viene influenzata dai quanti la distribuzione di MAXWELL. Sviluppando la (11) in potenze di λ tenendo conto della (20) si ottiene

$$n^s = \text{cost.} e^{-\frac{E^s}{\kappa T}} \left(1 + \lambda e^{-\frac{E^s}{\kappa T}} + \dots \right). \quad (23)$$

Il fattore in parentesi esprime l'effetto dei quanti sulla legge di distribuzione di MAXWELL. Si vede che le molecole più lente sono più numerose rispetto alle più veloci di quanto lo sarebbero secondo la legge di MAXWELL.

Per concludere vorrei far notare un paradosso di cui mi sfugge la soluzione. Non c'è difficoltà a trattare con il metodo qui presentato anche il caso delle miscele di due gas distinti. In questo caso ciascun tipo di molecola ha le sue proprie "celle". Di qui segue l'additività dell'entropia dei componenti della miscela. Ogni componente quindi possiede l'energia molecolare, la pressione e la distribuzione statistica come se si trovasse da sola. Una miscela di numeri di molecole n_1 , n_2 , le cui molecole del primo e del secondo tipo differiscono arbitrariamente poco (in particolare rispetto alla massa molecolare m_1 , m_2) ha quindi a temperatura data una pressione e una distribuzione di stati differente da quelle di un singolo gas di numero di molecole $n_1 + n_2$ con praticamente la stessa massa e lo stesso volume. Questo però mi sembra sostanzialmente impossibile.

Teoria quantistica del gas perfetto monoatomico. Seconda memoria.

In una memoria recentemente apparsa in questi rendiconti (XXII 1924, p. 261) è stata fornita una teoria della “degenerazione” dei gas perfetti tramite un metodo pensato dal sig. D. BOSE per la derivazione della formula della radiazione di PLANCK. L'interesse di questa teoria sta nel fatto che essa è fondata su una affinità formale dalle vaste implicazioni tra radiazione e gas. Secondo questa teoria il gas degenerare si distingue dal gas della statistica meccanica analogamente a come il gas della legge di PLANCK si distingue dalla radiazione secondo la legge di WIEN. Prendendo sul serio la derivazione di BOSE della formula di PLANCK della radiazione, non si può sfuggire alla teoria del gas perfetto; poiché se è permesso concepire la radiazione come un gas di quanti, allora l'analogia fra gas di quanti e gas di molecole deve essere completa. Nel seguito le considerazioni che precedono verranno completate da alcune nuove considerazioni che mi sembra che accrescano l'interesse dell'argomento. Per comodità scrivo formalmente ciò che segue come prosecuzione della memoria citata.

§ 6. Gas perfetto saturo.

Che il volume e la temperatura di una certa quantità di gas possa essere data arbitrariamente appare come una richiesta evidente. La teoria determina allora rispettivamente l'energia o la pressione del gas. Tuttavia la considerazione delle equazioni di stato contenute nelle formule (18), (19), (20) e (21) mostra che dato il numero di molecole n e la temperatura T il volume non può essere reso arbitrariamente piccolo. L'equazione (18) richiede infatti che per tutti gli s si abbia $\alpha^s \geq 0$, il che, secondo la (20) significa che $A \geq 0$. Questo implica che per l'equazione (18b), valida in questo caso, $\lambda (= e^{-A})$ deve essere compresa fra 0 e 1. Dalla (18b) segue allora che il numero di molecole in un tale gas in un determinato volume

V non può essere maggiore di

$$n = \frac{(2\pi m\kappa T)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}}. \quad (24)$$

Ma allora che cosa succede quando io faccio aumentare la densità $\frac{n}{V}$ della sostanza (per esempio mediante una compressione isoterma) a questa temperatura?

Io affermo che in questo caso un numero sempre crescente di molecole passa nel primo stato quantistico (stato senza energia cinetica), mentre le ulteriori molecole si distribuiscono secondo il valore $\lambda = 1$ del parametro. Affermo inoltre che avviene qualcosa di simile alla compressione isoterma di un vapore attraverso il volume di saturazione. Viene a formarsi una separazione; una parte “condensata”, il resto rimane un “gas perfetto saturo” ($A = 0$, $\lambda = 1$).

Si vede che ambo le parti stanno in equilibrio termodinamico perché si mostra che la sostanza “condensata” e il gas perfetto saturo hanno la stessa funzione di PLANCK $\Phi = S - \frac{E+pV}{T}$. Per la sostanza “condensata” Φ si annulla, dato che S , E e V si annullano separatamente¹ Per il “gas saturo” si ha immediatamente dalla (12) e la (13) per $A = 0$

$$S = -\kappa \sum_s \lg(1 - e^{-\alpha^s}) + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (25)$$

Si può scrivere la somma come un integrale e valutarlo integrando per parti. Si ottiene così direttamente

$$\sum_s = - \int_0^\infty s \cdot \frac{e^{-\frac{cs^{\frac{2}{3}}}{\kappa T}}}{1 - e^{-\frac{cs^{\frac{2}{3}}}{\kappa T}}} \cdot \frac{2}{3} \frac{cs^{-\frac{2}{3}}}{\kappa T} ds,$$

o, tenendo conto della (11) e della (15)

$$\sum_s = -\frac{2}{3} \int_0^\infty n_s E^s ds = -\frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{\kappa T} = -\frac{pV}{\kappa T}. \quad (26)$$

Dalle (25) e (26) segue per il “gas perfetto saturo”

$$S = \frac{\bar{E} + pV}{\kappa T}$$

ovvero—come è richiesto dalla coesistenza del gas perfetto saturo con la sostanza condensata—

$$\Phi = 0. \quad (27)$$

Abbiamo così ottenuto la proposizione:

Secondo l’equazione di stato del gas perfetto che abbiamo derivato si ha per ogni temperatura una densità massima delle molecole che si trovano in agitazione. Al superamento di questa densità le molecole ulteriori cadono come immobili (“condensate” senza energia cinetica). È notevole che il “gas perfetto saturo” rappresenti sia lo stato di massima densità possibile delle molecole in moto che la densità alla quale il gas è in equilibrio termodinamico con il condensato. Quindi non c’è un analogo del “vapore supersaturo” per il gas perfetto.

¹La parte “condensata” della sostanza non occupa volume, poiché non contribuisce nulla alla pressione.

§ 7. Comparazione della teoria del gas qui sviluppata con quella che segue dall'ipotesi della mutua indipendenza statistica delle molecole del gas.

Nei confronti della teoria di BOSE della radiazione e alla mia analoga teoria del gas perfetto è stato obiettato da parte del sig. EHRENFEST ed altri colleghi che in questa teoria i quanti o rispettivamente le molecole non vengono trattate come immagini statisticamente indipendenti l'una dall'altra, senza che questa situazione venga esplicitamente sottolineata nelle nostre memorie. Quando si trattano i quanti come statisticamente indipendenti nella loro localizzazione si ottiene la legge della radiazione di WIEN; quando si trattano analogamente le molecole del gas, si ottiene l'equazione di stato classica dei gas perfetti, anche quando si proceda ulteriormente come abbiamo fatto BOSE ed io. Io voglio confrontare qui entrambi i trattamenti dei gas per renderne appunto significativa la differenza e permettere di comparare i nostri risultati con quelli della teoria delle molecole indipendenti.

Secondo entrambe le teorie il numero z_v delle "celle" che appartengono alla regione infinitesima ΔE dell'energia molecolare (nel seguito "regione elementare") è dato da

$$z_v = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \Delta E. \quad (2a)$$

Lo stato del gas è (macroscopicamente) definito quando viene specificato quante molecole si trovano in ciascuna cella (complezione). Si deve valutare il numero W dei modi di realizzare lo stato così definito (probabilità secondo PLANCK),

a) Secondo BOSE:

Il numero di completioni per la v -esima regione infinitesimale è allora

$$\frac{(n_v + z_v - 1)!}{n_v!(z_v - 1)!}. \quad (28)$$

Moltiplicando su tutte le regioni infinitesime si ottiene il numero totale delle completioni di uno stato e di lì secondo la formula di BOLTZMANN l'entropia

$$S = \kappa \sum_v \{(n_v + z_v) \lg(n_v + z_v) - n_v \lg n_v - z_v \lg z_v\}. \quad (29a)$$

È facile rendersi conto che con questo metodo di calcolo la distribuzione delle molecole nelle celle non è trattata come statisticamente indipendente. Questo è connesso al fatto che i casi chiamati qui "completioni" non sono da considerarsi come casi di uguale probabilità nell'ipotesi della distribuzione indipendente delle singole molecole fra le celle. Il contare queste "completioni" di diverse probabilità nel caso di effettiva indipendenza statistica delle molecole non darebbe correttamente l'entropia. La formula esprime anche indirettamente una certa ipotesi di natura presentemente alquanto enigmatica sull'influenza delle molecole che è appunto imposta dall'uguaglianza della probabilità dei casi qui definiti come "completioni".

b) secondo l'ipotesi della indipendenza statistica delle molecole:

Uno stato è definito microscopicamente quando viene definito per ogni molecola in quale cella si trova (complezione). Quante completioni appartengono a uno stato definito macroscopicamente? Io posso distribuire n_v molecole distinte in

$$z_v^{n_v}$$

maniere differenti fra le z_v celle della v -esima regione elementare. Se l'assegnazione delle molecole alle regioni elementari è già stata stabilita, si hanno in totale

$$\prod (z_v^{n_v})$$

distribuzioni differenti delle molecole fra tutte le celle. Per ottenere il numero di completioni in un senso definito questa quantità deve essere ancora moltiplicata per il numero

$$\frac{n!}{\prod n_v!}$$

delle possibili assegnazioni delle molecole fra le regioni elementari per n_v dati. Il principio di BOLTZMANN fornisce per l'entropia l'espressione

$$S = \kappa \left\{ n \lg n + \sum_v (n_v \lg z_v - n_v \lg n_v) \right\}. \quad (29b)$$

Il primo termine di questa espressione non dipende dalla scelta della distribuzione macroscopica, ma solo dal numero totale di particelle. Nella comparazione dell'entropia di diversi stati macroscopici dello stesso gas questo termine ha il ruolo di una costante priva d'importanza, che possiamo omettere. La *do b b i a m o* omettere, se vogliamo ottenere — come è necessario in termodinamica — che l'entropia per un dato stato interno del gas sia proporzionale al numero di molecole. Dobbiamo così porre

$$S = \kappa \sum_v n_v (\lg z_v - \lg n_v). \quad (29c)$$

Si sostiene abitualmente di giustificare l'omissione del fattore $n!$ nella W nei gas mediante l'osservazione che completioni che risultano dal puro scambio di molecole dello stesso tipo non sono da trattare come differenti e quindi vengono contate una sola volta.

Adesso dobbiamo cercare il massimo di S per entrambi i casi sotto le condizioni ulteriori

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum E_v n_v = \text{cost.} \\ n &= \sum n_v = \text{cost.} \end{aligned}$$

Nel caso a) si ottiene:

$$n_v = \frac{z_v}{e^{\alpha + \beta E} - 1}, \quad (30a)$$

che, a parte la notazione, corrisponde alla (13). Nel caso b) si ottiene

$$n_v = z_v e^{-\alpha - \beta E}. \quad (30b)$$

In entrambi i casi si ha qui $\beta \kappa T = 1$.

Si vede inoltre che nel caso b) si ottiene la legge di distribuzione di MAXWELL. La struttura quantistica non è evidente (almeno non per volume totale del gas infinito). Si vede facilmente che il caso b) non è compatibile con il teorema di NERNST. In effetti per calcolare il valore dell'entropia allo zero assoluto della temperatura si deve valutare (29c) allo zero assoluto. In questo tutte le molecole si trovano nel primo stato quantistico. Dobbiamo quindi porre

$$\begin{aligned} n_v &= 0 \quad \text{per } v \neq 1 \\ n_1 &= n \\ z_1 &= 1. \end{aligned}$$

La (29c) dà quindi per $T = 0$

$$S = -n \lg n. \quad (31)$$

Si ottiene quindi nel metodo di calcolo b) una contraddizione nei confronti delle predizioni del teorema di NERNST. D'altra parte il metodo di calcolo a) è in accordo con il teorema di NERNST come si vede subito quando si rifletta che allo zero assoluto, secondo il metodo di calcolo a), è disponibile una sola complessione ($W = 1$). Secondo quanto abbiamo presentato, il metodo di calcolo b) conduce o a una contraddizione con il teorema di NERNST o a una contraddizione con la richiesta che l'entropia per un dato stato interno sia proporzionale al numero di molecole. Su queste basi credo che debba essere data la preferenza al metodo di calcolo a) (cioè all'ipotesi statistica di BOSE) anche se non è possibile provare a priori i meriti relativi dei differenti metodi di calcolo. Questo risultato fonda da parte sua un sostegno alla concezione della profonda affinità sostanziale fra radiazione e gas, poiché lo stesso metodo di calcolo che conduce alla formula di PLANCK produce nella sua applicazione ai gas perfetti la concordanza della teoria dei gas con il teorema di NERNST.

§ 8. Le proprietà delle fluttuazioni del gas perfetto.

Si metta in contatto un gas di volume V con un gas uguale di volume infinito. I volumi siano separati da una parete che permette il passaggio solo di molecole della regione d'energia infinitesimale ΔE . Molecole con altra energia cinetica vengano riflesse. La finzione di una tale parete è analoga alla parete trasparente quasi-monocromatica nel campo della teoria della radiazione. Si vuole conoscere la fluttuazione Δ_v del numero n_v di molecole che appartengono alla regione d'energia ΔE . In questo si suppone che non ci sia scambio di energia fra molecole di differente regione d'energia, così che non possano avere luogo fluttuazioni fra molecole che appartengono ad energie fuori di ΔE .

Sia n_v il valor medio del numero di molecole che appartengono a ΔE e $n_v + \Delta_v$ il suo valore istantaneo. Allora la (29a) dà il valore dell'entropia in funzione di Δ_v , quando si

ponga in questa equazione $n_v + \Delta_v$ al posto di n_v . Espandendo fino a termini del secondo ordine si ottiene

$$S = \bar{S} + \frac{\overline{\partial S}}{\partial \Delta_v} \Delta_v + \frac{1}{2} \frac{\overline{\partial^2 S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2.$$

Una simile relazione vale per il serbatoio infinitamente grande, cioè

$$S^\circ = \bar{S}^\circ - \frac{\overline{\partial S^\circ}}{\partial \Delta_v} \Delta_v.$$

Il termine quadratico è qui relativamente infinitamente piccolo a causa della taglia relativa infinitamente grande del serbatoio. Se indichiamo l'entropia totale con $\Sigma (= S + S^\circ)$, si ha $\frac{\overline{\partial \Sigma}}{\partial \Delta_v} = 0$, perché nella media ci si trova all'equilibrio. Si ottiene quindi per l'entropia totale sommando queste equazioni la relazione

$$\Sigma = \bar{\Sigma} + \frac{1}{2} \frac{\overline{\partial^2 S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2. \quad (32)$$

Da ciò si ottiene mediante il principio di BOLTZMANN per la probabilità delle Δ_v la legge

$$dW = \text{cost.} e^{\frac{S}{\kappa}} d\Delta_v = \text{cost.} e^{\frac{1}{2\kappa} \frac{\overline{\partial^2 S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2}.$$

Ne segue per la media del quadrato delle fluttuazioni

$$\overline{\Delta_v^2} = \frac{\kappa}{\left(-\frac{\overline{\partial^2 S}}{\partial \Delta_v^2} \right)}. \quad (33)$$

Di qui si ottiene, tenendo conto della (29a)

$$\overline{\Delta_v^2} = n_v + \frac{n_v^2}{z_v}. \quad (34)$$

Questa legge delle fluttuazioni è completamente analoga a quella della radiazione quasi monocromatica di PLANCK. La scriviamo nella forma

$$\overline{\left(\frac{\Delta_v}{n_v} \right)^2} = \frac{1}{n_v} + \frac{1}{z_v}. \quad (34a)$$

Quindi la media del quadrato della fluttuazione relativa delle molecole del tipo considerato è data da due termini. Si otterrebbe soltanto il primo se le molecole fossero indipendenti fra loro. Ma si aggiunge alla media del quadrato delle fluttuazioni un termine che è del tutto indipendente dalla densità delle molecole ed è determinato solo dalla regione elementare d'energia ΔE e dal volume. Nella radiazione esso corrisponde all'interferenza delle fluttuazioni. Lo si può interpretare in maniera corrispondente anche nel gas, associando al gas in maniera analoga un processo di radiazione e valutandone le relative fluttuazioni d'interferenza. Mi soffermo su questa interpretazione perché io credo che si tratti qui di più di una pallida analogia.

Il sig. E. DE BROGLIE ha mostrato in uno scritto molto degno d'attenzione² come si possa associare un campo (scalare) d'onda a una particella materiale o rispettivamente a un sistema di particelle materiali. A una particella materiale di massa m viene immediatamente associata una frequenza ν_0 tramite l'equazione

$$mc^2 = h\nu_0. \quad (35)$$

Si supponga che la particella sia in quiete rispetto a un sistema galileiano K' in cui pensiamo esser presente un'oscillazione dappertutto sincrona di frequenza ν_0 . Allora esiste un processo del tipo

$$\sin \left(2\pi\nu_0 \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \right)$$

relativo a un sistema K rispetto al quale K' con la massa m si muove con la velocità v verso l'asse X (positivo). La frequenza ν e la velocità di fase V di questo processo sono quindi dati da

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (36)$$

$$V = \frac{c^2}{v} \quad (37)$$

Allora ν è — come mostrato dal sig. DE BROGLIE — uguale alla velocità di gruppo di quest'onda. È inoltre interessante che l'energia della particella $\frac{mc^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ secondo la (35) e (36) è esattamente uguale a $h\nu$, in accordo con la relazione fondamentale della teoria quantistica.

Si vede ora che si può associare un campo d'onde scalare a un gas e io mi sono convinto calcolando che $\frac{1}{Z_\nu}$ è la media quadra delle fluttuazioni di questo campo d'onda associato alla regione d'energia ΔE studiata più sopra.

Queste riflessioni portano luce sul paradosso che avevo presentato alla fine della mia prima memoria. In effetti perché due treni d'onda possano interferire in maniera osservabile bisogna che V e ν si corrispondano esattamente. Perché ciò avvenga, secondo le (35), (36) e (37), è necessario che ν così come m si corrispondano esattamente per i due gas. I campi d'onda associati a due gas di massa molecolare sensibilmente differente non possono quindi interferire in maniera sensibile. Da questo si può concludere che secondo la teoria qui presentata l'entropia di una miscela di gas è additiva allo stesso modo della teoria classica, almeno fin tanto che le masse molecolari delle componenti differiscono percettibilmente l'una dall'altra.

²L. DE BROGLIE. Thèses. Parigi. (Edit. Musson & Co.), 1924. In questa dissertazione si trova anche un'interpretazione geometrica molto interessante della regola quantistica di BOHR e SOMMERFELD.

§ 9. Osservazione sulla viscosità dei gas a basse temperature.

Dal trattamento del paragrafo precedente appare che con ogni processo di movimento è collegato un campo ondulatorio così come il campo ondulatorio ottico è collegato con il movimento dei quanti di luce. Il campo ondulatorio — la cui natura fisica è al presente ancora oscura, deve essere esplorato tramite gli effetti di moto che gli corrispondono. Così un raggio di molecole di gas che passi attraverso un'apertura deve subire una diffrazione che è analoga a quella di un raggio luminoso. Perché un tale fenomeno sia osservabile la lunghezza d'onda λ deve essere paragonabile con la dimensione dell'apertura. Dalle (35), (36) e (37) segue ora per velocità piccole rispetto a c

$$\lambda = \frac{V}{v} = \frac{h}{mv}. \quad (38)$$

Questo λ è sempre estremamente piccolo per molecole di gas che si muovano con velocità termiche, e anzi parecchio più piccolo del diametro σ della molecola. Da questo segue immediatamente che non si può pensare di osservare questa diffrazione in aperture o schermi realizzabili.

Si mostra però che λ a basse temperature diventa dell'ordine di σ per i gas idrogeno ed elio, ed appare in effetti che l'influsso che ci dobbiamo aspettare dalla teoria si fa valere nel coefficiente di resistenza.

In effetti, quando un fascio di molecole animate di velocità v incontra un'altra molecola, che per comodità supporremo immobile, questo è comparabile con il caso in cui un treno d'onde di una certa lunghezza d'onda λ incontra un foglio di spessore 2σ . Si manifesta allora una radiazione di diffrazione (alla Fraunhofer) che è uguale a quella che sarebbe prodotta da un'apertura della stessa grandezza. Si ottengono delle grandi righe di diffrazione quando λ è dell'ordine di σ o più grande. Si hanno quindi oltre alle deviazioni dovute all'urto meccanico anche delle deviazioni delle molecole di valore comparabile che non possono essere concepite meccanicamente e che diminuiscono il cammino libero. Quindi in prossimità di quella temperatura si verifica abbastanza bruscamente un rapido abbassamento della viscosità al diminuire della temperatura. Una stima di questa temperatura dalla condizione $\lambda = \sigma$ dà 56° per H_2 e 40° per He. Naturalmente queste sono stime molto grossolane; esse possono però essere migliorate tramite calcoli più precisi. Si tratta qui di una nuova interpretazione dei risultati sperimentali ottenuti da P. GÜNTHER nell'idrogeno su istigazione di NERNST sulla dipendenza del coefficiente di viscosità dalla temperatura, per la cui spiegazione NERNST ha già concepito un trattamento quantistico³

³Cf. W. NERNST, Sitzungsber. 1919, VIII, p. 118. — P. GÜNTHER, Sitzungsber. 1920, XXXVI, p. 720.

§ 10. Equazione di stato del gas perfetto saturo. Osservazioni sulla teoria dell'equazione di stato dei gas e sugli elettroni nei metalli.

È stato mostrato nel § 6 che il parametro di degenerazione λ è uguale a 1 in un gas perfetto che si trovi all'equilibrio con una "sostanza condensata". Allora la concentrazione, l'energia e la pressione della frazione di molecole lasciata in movimento sono determinate dalla sola T secondo le (18b), (22) e (15). Valgono quindi le equazioni

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2.615}{Nh^3} (2\pi m\kappa T)^{\frac{3}{2}} = 1.12 \cdot 10^{-15} (MRT)^{\frac{3}{2}} \quad (39)$$

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{1.348}{2.615} \cdot \kappa T \quad (40)$$

$$p = \frac{1.348}{2.615} RT\eta \quad (41)$$

Qui sono usate le notazioni:

- η per la concentrazione in moli,
- N per il numero di molecole in una mole,
- M per la massa molecolare (peso molecolare)

Si trova con l'aiuto della (39) che i gas reali non raggiungono valori tali della densità che il gas perfetto corrispondente sia saturo. Tuttavia la densità critica dell'elio è solo circa cinque volte più piccola della densità di saturazione η del gas perfetto di pari temperatura e pari peso molecolare. Per l'idrogeno il corrispondente fattore è circa 26.

Dato che i gas reali esistono anche a densità che giungono vicine in ordine di grandezza alla densità di saturazione e che secondo la (41) la degenerazione influisce sulla pressione in maniera sensibile, allora, se la teoria qui presentata è corretta, si renderà osservabile un flusso quantistico non trascurabile all'equazione di stato; specialmente si dovrà cercare se possano essere chiarite le deviazioni dalla legge di VAN DER WAALS degli stati corrispondenti⁴.

Soprattutto ci si deve aspettare che il fenomeno di diffusione menzionato nel paragrafo precedente, che produce un incremento manifesto del volume vero della molecola, influenzi l'equazione di stato.

Si dà un caso in cui la natura ha possibilmente già realizzato il gas perfetto saturo, e cioè gli elettroni di conduzione all'interno dei metalli. La teoria elettronica dei metalli ha notoriamente chiarito con notevole precisione la relazione fra conduzione elettrica e termica (formula di DRUDE-LORENZ) sotto l'ipotesi che nell'interno dei metalli siano contenuti degli elettroni liberi che conducano tanto l'elettricità che il calore. Nonostante questo grande successo, la teoria non viene in effetti attualmente considerata del tutto soddisfacente, fra l'altro perché non dà conto del fatto che gli elettroni liberi non danno un contributo osservabile al calore specifico del metallo. Però questa difficoltà sparisce quando si prenda per base la presente teoria dei gas. Dalla (39) segue infatti che la concentrazione di saturazione

⁴Questo non è vero, come ho visto successivamente tramite il confronto con l'esperienza. L'influsso cercato viene nascosto da interazioni molecolari di altro tipo.

degli elettroni (in moto) alla temperatura ambiente è circa uguale a $5.5 \cdot 10^{-5}$, così che solo una parte minuta degli elettroni può fornire un contributo all'energia termica. L'energia termica media per elettrone partecipante all'agitazione termica è allora all'incirca metà che secondo la teoria classica. Quando siano presenti solo forze molto deboli che mantengano a riposo gli elettroni che non si muovono, allora è concepibile anche che essi non partecipino alla conduzione elettrica. È possibile che la cessazione di queste forze a temperature molto basse determinino la superconduttività. Le forze termiche sulla base di questa teoria non possono essere concepite fin tanto che si tratti il gas di elettroni come un gas perfetto. Naturalmente non si deve basare una tale teoria elettronica dei metalli sulla distribuzione delle velocità di MAXWELL, ma sulla teoria qui presentata del gas perfetto saturo; dalle (8), (9), (11) si ottiene per questo caso particolare:

$$dW = \text{cost.} \frac{E^{\frac{1}{2}} dE}{e^{\frac{E}{kT}} - 1}. \quad (42)$$

Considerando questa possibilità teorica si giunge alla difficoltà che per spiegare la conduttività misurata dei metalli tramite la densità molto debole degli elettroni che, secondo i nostri risultati, partecipano all'agitazione termica, bisogna supporre un cammino libero medio molto grande (ordine di grandezza 10^{-3} cm). E non sembra neanche possibile comprendere sulla base di questa teoria il comportamento dei metalli rispetto alla radiazione infrarossa (riflessione, emissione).

§ 11. Equazione di stato del gas insaturo.

Vogliamo ora trattare con più precisione le deviazioni del gas perfetto dall'equazione di stato classica nella regione non satura. Ci dedichiamo quindi di nuovo alle equazioni (15), (18b) e (19b).

Introduciamo per abbreviare

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau} = y(\lambda)$$

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau} = z(\lambda)$$

e ci proponiamo di esprimere z come funzione della y ($z = \Phi(y)$). La soluzione di questo problema, per cui ringrazio il sig. J. GROMMER, si basa sul seguente risultato generale (LAGRANGE):

Sotto la condizione, soddisfatta nel nostro caso, che y e z si annullino per $\lambda = 0$ e che y e z siano funzioni regolari di λ in un dato intorno dello zero, esiste per y abbastanza piccolo lo sviluppo di TAYLOR

$$z = \sum_{v=1}^{v=\infty} \left(\frac{d^v z}{d y^v} \right)_{\lambda=0} \frac{y^v}{v!}, \quad (43)$$

dove i coefficienti possono essere rappresentati a partire dalle funzioni $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ attraverso la formula ricorsiva

$$\frac{d^v(z)}{dy^v} = \frac{\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d^{v-1}z}{dy^{v-1}} \right)}{\frac{dy}{d\lambda}}. \quad (44)$$

Si ottiene quindi nel nostro caso il seguente sviluppo, convergente fino a $\lambda = 1$ e di comoda valutazione

$$z = y - 0.1768y^2 - 0.0034y^3 - 0.0005y^4.$$

Introduciamo adesso la notazione

$$\frac{z}{y} = F(y).$$

Allora per il gas perfetto insaturo, cioè tra $y = 0$ e $y = 2.615$ valgono le relazioni

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T F(y) \quad (19e)$$

$$p = RT\eta F(y); \quad (22c)$$

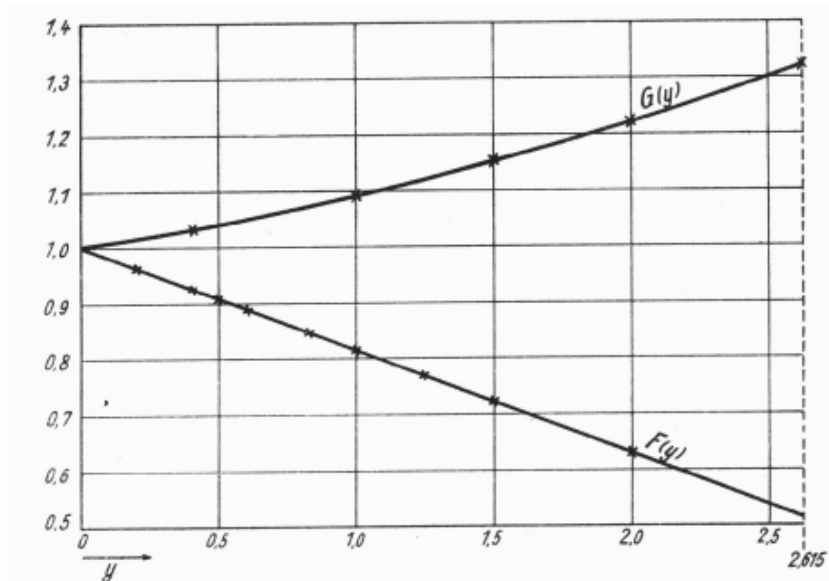
dove si è posto

$$y = \frac{h^3}{(2\pi m\kappa T)^{\frac{3}{2}}} \frac{n}{V} = \frac{h^3 N\eta}{(2\pi MRT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (18c)$$

Dalla (19b) si ottiene per il calore specifico a volume costante riferito alla mole c_v :

$$c_v = \frac{3}{2} R \left(F(y) - \frac{3}{2} y F'(y) \right) = \frac{3}{2} R G(y).$$

Per riassumere più facilmente questi risultati, forniamo una rappresentazione grafica delle funzioni $F(y)$ e $G(y)$



In considerazione del comportamento quasi lineare della $F(y)$ si ottiene per p la buona espressione approssimata

$$p = RT\eta \left[1 - 0.186 \frac{h^3 N^4 \eta}{(2\pi MRT)^{\frac{3}{2}}} \right]. \quad (22d)$$

Dicembre 1924

Sitzungsberichte der physiko-mathematischen Klasse, XXIII, p. (1925)