

# Sulla teoria generale molecolare del calore.

di **A. Einstein.**

Nel seguito fornisco alcuni complementi alla mia memoria pubblicata lo scorso anno.<sup>1</sup>

Quando parlo di “teoria generale molecolare del calore” intendo con ciò una teoria che presentemente 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 **B o l t z m a n n** per i gas perfetti e a quella stabilita da **P l a n c k** 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, in cui risulta esserci una relazione estremamente interessante fra le grandezze dei quanti elementari della materia e delle costanti universali determinate dell’elettricità e 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.:

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

dove  $\kappa$  denota una costante assoluta e  $\omega$  (allontanandosi un poco dalla memoria citata) è definita dall’equazione:

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

---

<sup>1</sup>A. Einstein, *Ann. d. Phys.* II. p. 170. 1903.

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 isopichiche.<sup>a</sup>

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.

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:

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

dove  $S$  indica l'entropia del serbatoio di calore.

---

<sup>a</sup>Seguendo un'indicazione di Boltzmann, Einstein chiama qui "isopichiche" le trasformazioni in cui si ha trasferimento di calore, ma non produzione o assorbimento di lavoro. [LP]

Siano dati adesso un numero di serbatoi di calore che si trovano tutti nell'ambiente a temperatura  $T_0$ . La probabilità che l'energia del primo serbatoio ha 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:

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

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:

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

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 $\kappa$ 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  $\kappa$  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  $p_\nu$  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 perché soddisfano la condizione  $\sum \partial \phi_\nu / \partial p_\nu = 0$  (l. c., § 2). Si ha allora:

$$E = \Phi(x_1 \dots x_n) + \sum_1^n \frac{m_\nu}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2),$$

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

$$\frac{m_\nu}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2),$$

che corrisponde a questa regione:<sup>b</sup>

$$\begin{aligned} \overline{L}_\nu &= \frac{m}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2) \\ &= \frac{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots x_n)}{4\kappa T_0}} dx_1 \dots dx_n \int \frac{m_\nu}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2) e^{\frac{\sum_1^l \frac{m_\nu}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2)}{2\kappa T_0}} d\xi_1 \dots d\zeta_n}{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots x_n)}{4\kappa T_0}} dx_1 \dots dx_n \int e^{\frac{\sum_1^l \frac{m_\nu}{2} (\xi_\nu^2 + \eta_\nu^2 + \zeta_\nu^2)}{2\kappa T_0}} d\xi_1 \dots d\zeta_n} \\ &= 3 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} m_\nu \xi_\nu^2 e^{\frac{m_\nu \xi_\nu^2}{4\kappa T_0}} d\xi_\nu}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{m_\nu \xi_\nu^2}{4\kappa T_0}} d\xi_\nu} = 3\kappa T_0. \end{aligned}$$

Questa grandezza è quindi indipendente dalla scelta della regione e dalla scelta dell'atomo, ed è quindi soprattutto il valor medio dell'atomo alla temperatura assoluta  $T_0$ . La grandezza  $3\kappa$  è quindi il rapporto del valor medio della forza viva di un atomo con la temperatura assoluta.<sup>1</sup>

La costante  $\kappa$  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).

<sup>b</sup>Questa formula presenta diversi refusi. Poiché sono comunque facili da correggersi, la lascio come sta. [LP]

<sup>1</sup>Cf. L. Boltzmann, *Vorl. über Gastheorie* 2. § 42. 1898.

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

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

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  $2\kappa$  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 $\kappa$ .

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:<sup>c</sup>

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

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

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

Poiché inoltre

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

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:

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

---

<sup>c</sup>Qui e in alcune delle equazioni seguenti,  $\omega E$  dovrebbe essere  $\omega(E)$ . [LP]

Questa equazione vuol dire che il valor medio della parentesi si annulla, quindi:

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

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

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

Si ottiene quindi

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

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  $\kappa$  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  $\kappa$  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. Possiamo supporre solo per sistemi fisici sperimentali di un solo tipo che spetti loro una fluttuazione d'energia; questo è 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.

---

<sup>d</sup>Nella parentesi, leggere  $E^2$  al posto di  $\overline{E}^2$ . [LP]

Se ora poniamo nell'equazione trovata nel paragrafo precedente <sup>e</sup>

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

e, secondo la legge di S t e f a n - B o l t z m a n n

$$\overline{E} = cvT^4,$$

dove  $v$  indica il volume in  $\text{cm}^3$  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  $\kappa$  il valore trovato dalla teoria cinetica dei gas e per  $c$  il valore  $7,06 \cdot 10^{-15}$ .

Se  $\lambda_m$  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  $\lambda_m$  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).

---

<sup>e</sup>Nell'equazione che segue,  $\overline{E^2}$  sta per  $\overline{E}^2$ .