

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

di A. Einstein.

Per quanto grandi siano state le conquiste della teoria cinetica del calore nel campo della teoria dei gas, finora la meccanica non è stata in grado di fornire un fondamento sufficiente alla teoria generale del calore, poiché non è stato finora possibile derivare i postulati dell'equilibrio termico e il secondo principio mediante l'uso esclusivo delle equazioni meccaniche e del calcolo delle probabilità, sebbene le teorie di Maxwell e di Boltzmann siano giunte vicine a questo traguardo. È scopo del seguente articolo colmare questa lacuna. In esso viene fornita allo stesso tempo 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

$$\frac{dp_\nu}{dt} = p'_\nu,$$

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  $V_\alpha$  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  $V_\alpha$  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

$$q_\nu = \frac{\partial L}{\partial p'_\nu},$$

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  $V_\alpha$  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 produce 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 ottenere tramite un'appropriata scelta delle condizioni iniziali che  $\varphi$  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 tramite un'appropriata scelta delle condizioni iniziali un qualunque valore arbitrario in presenza di un valore fissato della  $E$ . 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  $\varphi$  ha necessariamente per conseguenza che la distribuzione degli stati non è definita dalla sola  $E$ , ma deve necessariamente 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

seguinte

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

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 un sistema a  $t = 0$  hanno i valori  $P_1, \dots, Q_n$ , allora al tempo  $t = t$  esse hanno i valori  $p_1, \dots, q_n$ . I sistemi, le cui variabili di stato a  $t = 0$  appartenevano alla regione  $G$ , 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

$$\psi(P_1, \dots, Q_n) = \psi(p_1, \dots, q_n).<sup>1</sup>$$

$\psi$  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  $q$ .

---

<sup>1</sup>Cf. 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 $\Sigma$ 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  $\Sigma$  con variabili di stato  $\pi_1 \dots \chi_n$ . L'espressione dell'energia totale di entrambi i sistemi sia così fatta, che ogni termine dell'energia, che viene introdotto tramite l'interazione delle masse di un sottosistema su quelle dell'altro sottosistema, sia da trascurare rispetto all'energia  $E$  del sottosistema  $S$ . Inoltre sia l'energia  $H$  del sistema  $\Sigma$  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  $p_1, \dots, q_n, \pi_1, \dots, \chi_n$ , che sia così fatta, 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:

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

Osserviamo adesso che è in nostro potere 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 di cui dovremo disporre presto. Scriviamo così:

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

Adesso ci domandiamo: 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  $E + \delta\bar{E}$ . 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  $E$  e  $E + \delta\bar{E}$ , è in effetti, per un determinato valore di  $\delta\bar{E}$ , evidentemente funzione unicamente di  $\bar{E}$ ; denotiamolo con  $\chi(E)$ . Allora l'integrale che appare nell'espressione di  $dN'$  può essere scritto nella forma:

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

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

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

Ora si può porre, però,

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

dove  $\omega(E) = \int d\pi_1 \dots d\chi_n$ , 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:

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

oppure

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

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, per il numero di sistemi, le cui variabili  $p_1 \dots q_n$  giacciono nei limiti considerati, l'espressione

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

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 dalla condizione che  $\varphi(x)$  giaccia tra  $y$  e  $y + \Delta$ , dove  $\Delta$  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  $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$ .

Gli estremi d'integrazione dell'integrale così ottenuto sono per  $\varphi(x')$

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

Se inoltre  $\Delta$  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  $\alpha$  positivo<sup>a</sup> 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 decomponiamo  $\omega(E_1)$  in infiniti termini della forma

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

---

<sup>a</sup>Dovrebbe 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 più sopra dimostrata, si ha

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

Conseguentemente

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

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

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

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  $\Sigma$  di energia relativamente infinitamente più grande. Se lo stato dell'insieme è stazionario, allora lo stato del termometro è definito dall'equazione

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

---

<sup>b</sup>Ovviamente vuol dire  $\sum d[\omega(E_1)] < \omega(E_2)$ . [LP]

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

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

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  $V_\alpha$  rimane invariato, come abbiamo supposto. Ma la grandezza  $h$  dipende unicamente dallo stato del sistema  $\Sigma$  (§3), ed è quindi indipendente da come  $\Sigma$  è collegato termicamente con  $S$ . Ne segue direttamente la proposizione: Se un sistema  $\Sigma$  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  $\Sigma$  sono collegati meccanicamente; la grandezza  $H$  determina  $h$ , e questa determina l'energia  $E$  del sistema  $\Sigma$  e questa il relativo stato secondo la nostra supposizione.

Da quanto abbiamo provato segue subito che due sistemi  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  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  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  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  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  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  $\Sigma_1$  che  $\Sigma_2$  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  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  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  $\Sigma_1$ ,  $H_2$  e  $h_2$  sono con  $\Sigma_2$ . 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  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_2$  e i sistemi  $\Sigma_1$  e  $\Sigma_3$  sono collegabili meccanicamente in modo stazionario (in equilibrio termico), allora lo sono anche  $\Sigma_2$  e  $\Sigma_3$ .

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

## § 6. Sul significato meccanico della grandezza $h$ .<sup>2</sup>

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. B o l t z m a n n 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:

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

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.

<sup>2</sup>Cf. L. B o l t z m a n n, *Gastheorie*, II. Teil, §§33, 34, 42, 28\*

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

## § 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 gas, e come sistema  $\Sigma$  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:

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

Si riconosce anche dall'espressione che abbiamo trovato nel § 3 per la grandezza  $h$ , che essa sarebbe la stessa per una molecola di gas di tipo diverso che compaiono nel sistema, a meno di infinitesimi, poiché i sistemi  $\Sigma$  che determinano  $h$  per entrambe le molecole sono identici a meno di infinitesimi. Quindi la distribuzione generalizzata degli stati di Maxwell è stata dimostrata. —

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 poniamo per definizione questa misura ad essere 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  $\kappa$  denota una costante universale, e  $\omega$  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  $p'_\nu$ . Le equazioni del moto di Lagrange assumono per un tale sistema la forma

$$\frac{\partial(V_i - L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} \right] - P_\nu = 0, \quad (\nu = 1, \dots, \nu = n).$$

Le forze esterne si distinguono in due tipi. Le prime,  $P_\nu^{(1)}$ , sono quelle forze che rappresentano i vincoli del sistema che sono derivabili da un potenziale, che è

funzione delle  $p_1 \dots p_n$  (pareti adiabatiche, gravità ecc.):

$$P_\nu^{(1)} = -\frac{\partial V_\alpha}{\partial p_\nu}.^d$$

Poiché dobbiamo trattare dei processi che sono formati da stati stazionari con infinita approssimazione, dobbiamo anche supporre sì che  $V_\alpha$  contenga il tempo esplicitamente, ma che le derivate parziali delle grandezze  $\partial V_\alpha / \partial p_\nu$  rispetto al tempo siano infinitesimamente piccole.

Le altre forze,  $P_\nu^{(2)} = \Pi_\nu$  non saranno derivabili da un potenziale che dipenda solo dalle  $p_\nu$ . Le forze  $\Pi_n u$  rappresentano le forze che intervengono nel trasporto di calore.

Se poniamo  $V_\alpha + V_i = V$ , allora le equazioni (1) più sopra si trasformano in

$$\Pi_\nu = \frac{\partial(V-L)}{\partial p_\nu} + \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} \right\}.$$

Il lavoro compiuto sul sistema dalle forze  $\Pi_\nu$  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.

$$dQ = \sum \Pi_\nu dp_{nu} = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} - \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu} + \sum \frac{dp_\nu}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_\nu} \right\} dt.^e$$

Però, poiché

$$\sum p'_\nu \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} \right\} dt = d \sum p'_\nu \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp_\nu,^f$$

e inoltre

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} p'_\nu = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp_\nu + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} = dL,^g$$

si ha

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p'_\nu} dp_\nu + dL.$$

Poiché inoltre

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

si ha allora

$$(1) \quad \frac{dQ}{T} = n\kappa \frac{dL}{L} + 4\kappa h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

<sup>d</sup>Sarebbe necessario un segno (-) a secondo membro. [LP]

<sup>e</sup>Il denominatore dell'ultimo termine dovrebbe essere  $\partial p'_\nu$ . [LP]

<sup>f</sup>A secondo membro,  $dp_\nu$  dovrebbe essere  $dp'_\nu$ . [LP]

<sup>g</sup>Il denominatore del primo termine del primo membro della seconda equazione dovrebbe essere  $\partial p_\nu$ . Nelle tre equazioni seguenti,  $L$  dovrebbe essere  $\bar{L}$ . [LP]

Ci occupiamo adesso dell'espressione

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Essa rappresenta l'accrescimento di energia potenziale del sistema che avrebbe luogo durante il tempo  $dt$ , e  $V$  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 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 possiedono identici  $h$  e  $V_\alpha$ , possono transire in nuovi stati stazionari che possono essere caratterizzati dai valori  $h + \delta h$ ,  $V + \delta V$  comuni a tutti. Rappresentiamo con “ $\delta$ ” 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  $g$  infinitesimamente piccola è dato dalla formula

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

in cui è a nostro arbitrio scegliere per ogni dato valore di  $h$  e di  $V_\alpha$  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.<sup>h</sup>

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

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

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 in effetti la distribuzione degli stati si alterasse tramite  $\delta V^*$  e  $\delta h$ , ma  $V^*$  non si alterasse esplicitamente.

Otteniamo inoltre:

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

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:

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

---

<sup>h</sup>E i n s t e i n tralascia spesso l'asterisco nelle formule che seguono. Preferisco reintrodurlo, senza segnalarlo ogni volta. [LP]

oppure

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

$\bar{V}^*$  e  $\bar{L}$  denotano i valori medi dell'energia potenziale e della forza viva degli  $N$  sistemi. Mediante l'addizione della (3) e della (4) si ottiene:

$$4\kappa h \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_\nu} dp_\nu = 4\kappa \delta [h\bar{V}^*] + 4\kappa \bar{L} \cdot \delta h,$$

oppure, poiché

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

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

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  $\varepsilon$  è apparentemente così semplice solo perché  $E^*$  deve essere per prima cosa calcolato 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

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

Si ottiene così:

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

<sup>i</sup>Qui il secondo membro dovrebbe essere posto uguale a 1. [LP]

Nell'espressione così trovata si può aggiungere alla grandezza  $E$  una costante arbitraria senza influire sul risultato, e la "const" riportata come terzo termine è indipendente da  $V$  e da  $T$ .

L'espressione dell'entropia  $\varepsilon$  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 dà fiducia che i nostri risultati siano più generali della rappresentazione meccanica utilizzata, fin tanto che l'espressione di  $h$  introdotta in § 3 possiede la stessa proprietà.

## § 10. Generalizzazione del secondo principio.

Sulla natura delle forze che esprimono il potenziale  $V_\alpha$  non si può 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 C a r n o t a dei processi ideali che possono essere prodotti sul sistema osservato mediante l'introduzione di  $V_\alpha$  arbitrari. Naturalmente i risultati ottenuti dalla considerazione teorica di questi processi hanno significato reale solo se in essi le forze ideali ausiliarie  $V_\alpha$  non appaiono più.

Berna, Giugno 1902

(Ricevuto il 26 Giugno 1902.)

*Ann. Physik* **9**, 417–433 (1902).