

Una teoria dei fondamenti della termodinamica.

di A. Einstein.

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. Adesso naturalmente s'impone la domanda se la teoria cinetica sia veramente necessaria o se forse già delle ipotesi di natura più generale possano bastare allo scopo. In questa memoria sarà mostrato che si dà quest'ultimo caso e tramite quali tipi di riflessioni si può raggiungere questo traguardo.

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

Lo stato di un qualche 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 subiscono le variabili di stato 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

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

dove le φ sono funzioni univoche dei loro argomenti.

Per un tale sistema di equazioni differenziali lineari non c'è in generale alcun integrale della forma

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

che non contenga il tempo esplicitamente. 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:

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

Assumiamo allo stesso tempo che non ci siano altri integrali di questo tipo indipendenti da questo.

§ 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 dopo un certo tempo assume uno stato in cui nessuna grandezza percettibile cambia più col tempo; chiamiamo stazionario questo stato. Sarà anche ovviamente 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 mediante una 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 sempre uguale frequenza, 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 . Pensiamo 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 $p_1 \dots p_n$ si trovano in questa regione, o se ne trovano fuori; quindi essi si troveranno nella regione scelta durante una parte del tempo T che vogliamo chiamare τ . 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

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

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

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

quindi è 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 riempiono la regione

infinitamente piccola g arbitrariamente scelta è quindi:

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

Si ottiene la funzione ε se si tiene presente la condizione che la distribuzione degli stati espressa dall'equazione (2) è una distribuzione stazionaria. Se in particolare 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

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

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

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

Da ciò risulta

$$-\sum \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial(\log \varepsilon)}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial(\log \varepsilon)}{\partial p_\nu} \cdot \frac{dp_\nu}{dt} = \frac{d(\log \varepsilon)}{dt},$$

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

Si ottiene inoltre:

$$\varepsilon = e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu} + \psi(E)}.$$

La funzione ignota ψ è la costante d'integrazione indipendente dal tempo, che dipende in effetti dalle variabili $p_1 \dots p_n$, che però, secondo l'ipotesi fatta nel § 1, 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:

$$\varepsilon = \text{const.} \cdot e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial\varphi_\nu}{\partial p_\nu}} = \text{const.} \cdot e^{-m}.$$

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_ν . 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.

Assumiamo adesso che ciascuno degli N sistemi isolati sia costituito da due sottosistemi Σ e σ che sono in interazione. Lo stato del sottosistema Σ potrà essere 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 ponga 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 d'infinitesimi da due termini, di cui il primo H è determinato solo dai valori delle variabili di stato di Σ , il secondo η dai valori delle variabili di stato di σ , così che si ha a meno di termini relativamente infinitesimamente piccoli:

$$E = H + \eta.$$

Chiameremo “in contatto” due sistemi in interazione che soddisfino questa condizione. Noi presupporremo che η è 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

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

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 $E^* + \delta E^* - \eta$. Se compissimo l'integrazione, otterremmo la distribuzione degli stati dei sistemi σ . Questo è adesso effettivamente possibile.

Poniamo:

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

dove l'integrale nel membro di sinistra deve essere esteso a tutti i valori delle variabili per cui H si trovi fra i valori determinati 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^* :

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

Se si può quindi scegliere h così che $\chi'(E^*) = 0$, allora l'integrale si riduce a una grandezza 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 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, allora l'espressione di dN_2 prenderà la forma:

$$(3) \quad dN_2 = \text{const. } e^{-2h\eta} d\pi_1 \dots d\pi_l.$$

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 trovi 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 ed essa solo dallo stato del sistema Σ . Chiamiamo la grandezza $1/4h\kappa = T$ la 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 comunicano a un altro termometro σ' in caso di contatto un uguale stato.

Siano inoltre due sistemi Σ_1 e Σ_2 in contatto fra di loro e sia Σ_1 inoltre in contatto 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 annullata 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. Se finalmente l'interazione è cessata totalmente, allora 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 deve esprimere l'appartenenza al solo sistema Σ_1 . Si ha quindi:

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

Mediante un modo di ragionare analogo si sarebbe potuto ottenere:

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

quindi

$$h_1 = h_2,$$

o in 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 possa 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 $x + dx \dots \zeta$ e $\zeta + d\zeta$:

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

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 tenuto presenti solo sistemi che si trovavano in stato stazionario. Adesso vogliamo investigare anche trasformazioni di stati stazionari, però solo tali 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, 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_ν (equazione (1)) e l'energia E di un sistema sono determinate, allora secondo quanto 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_ν 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 non vale sempre, cioè che, se esiste un sistema di equazioni (1) secondo cui variano le variabili di stato di un sistema, allora questo sistema deve essere isolato. In effetti può verificarsi il caso che un sistema considerato si trovi sotto un'influsso di tal fatta da parte di un altro sistema, che questo influsso dipenda solo da funzioni delle coordinate variabili del sistema che influisce, che non variano in una distribuzione costante di stati del sistema che influisce. In questo caso la variazione delle coordinate p_ν del sistema considerato può essere comunque rappresentata da un sistema della forma delle equazioni (1). Le funzioni φ_ν non dipenderanno però solo dalla natura fisica del sistema considerato, ma anche da certe costanti che sono definite dal sistema che influisce e la relativa distribuzione di stati. Chiamiamo questa forma di influsso del sistema considerato un'adiabatica. È facile vedere che per le equazioni (1) anche in questo caso esiste la conservazione dell'energia, 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_ν del sistema considerato variano esplicitamente col tempo, mentre in ogni istante le equazioni (1) mantengono la loro validità. Chiamiamo

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

“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 per l’equalizzazione delle temperature di Σ e P . Allora l’energia di Σ è variata. Durante il processo le equazioni (1) non sono valide, però lo sono prima e dopo il processo, e le funzioni φ_ν sono le stesse prima e dopo il processo. Chiamiamo “isopicnico” 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 dell’energia viene fornita al sistema considerato mediante sistemi in contatto. Possiamo rendere calcolabile i sistemi che influenzano adiabaticamente il sistema dato se affermiamo che l’energia del sistema considerato dipenda 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. Per processi adiabatici puri vale in ogni momento il sistema di equazioni (1), le cui funzioni φ_ν , oltre che dalle coordinate p_ν dipendono anche dalle quantità lentamente variabili λ ; quindi in ogni momento anche per i processi adiabatici vale in ogni momento la conservazione dell’energia, che ha la forma:

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

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:

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

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

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

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:

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

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:

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

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:

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

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 sotto integrazione l'espressione fra parentesi può valere una costante, poiché l'energia E del sistema prima e dopo il processo non si distingue

più sensibilmente da un determinato valor medio, e tenendo conto dell'equazione (5):

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

Secondo l'equazione (4') si ha però:

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

e mediante l'addizione di 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. La distribuzione degli stati di questi sistemi può allora in ogni caso essere rappresentata da un'equazione della forma:

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

dove ε dipende in generale dalle variabili di stato $p_1 \dots p_n$ e inoltre 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 quindi per una distribuzione di stati stazionaria si ha

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

Questa proposizione può essere espressa così: Si divida tutta la regione considerata delle variabili di stato determinata dai limiti definiti 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 a un determinato istante si trovino entro $g_1, g_2 \dots$, allora

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

L'appartenenza istantanea del sistema considerato a una particolare di queste regioni è quindi esattamente altrettanto probabile che la sua appartenenza a una qualunque altra di queste regioni.

La probabilità che, fra N sistemi considerati, a un istante arbitrariamente scelto, 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,

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

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_ν 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 p_ν , si può mostrare allora che l'espressione di $\log W$ 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

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

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

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

§ 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 trovarsi sensibilmente in interazione termica, tuttavia possono influenzarsi reciprocamente in maniera adiabatica. La distribuzione degli stati di uno particolare di 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 .

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:

$$(7) \quad dw = dw_1 \cdot dw_2 \dots = e^{\sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)} \int_g dp_1 \dots dp_n,$$

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

Assumiamo 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:

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

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:

$$\begin{aligned} dN_t &= N \cdot e^{\sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)} \cdot dp_1 \dots dp_n. \\ dN'_t &= N \cdot e^{\sum (c'_\nu - 2h'_\nu E'_\nu)} \cdot dp_1 \dots dp_n. \end{aligned}$$

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

$$\varepsilon = N \cdot e^{\sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu)}$$

che le

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

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

$$\sum (c'_\nu - 2h'_\nu E'_\nu) \geq \sum (c_\nu - 2h_\nu E_\nu),$$

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 con le entropie dei sottosistemi:

$$(8) \quad S'_1 + S'_2 + \dots \geq S_1 + S_2 + \dots,$$

cioè la somme 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).