

Sulla legge della distribuzione d'energia nello spettro normale;

di Max Planck.

(Presentato in altra forma nelle sedute del 19 ottobre e 14 dicembre
1900 della Deutsche Physikalische Gesellschaft, Verhandlungen **2**. p. 202
e p. 237. 1900.)

Introduzione

Le recenti misure spettrali di O. L u m m e r ed E. P r i n g s h e i m¹ e ancor più chiaramente quelle di H. R u b e n s e F. K u r l b a u m², che confermano un risultato precedentemente ottenuto da H. B e c k m a n n³, hanno mostrato che la legge della distribuzione dell'energia nello spettro normale derivata prima da W. W i e n, sulla base di considerazioni di cinetica molecolare, e poi da me, a partire dalla teoria della radiazione elettromagnetica, non possiede validità generale.

La teoria abbisogna quindi in ogni caso di una correzione, e io farò nel seguito il tentativo di realizzarla sulla base della teoria della radiazione elettromagnetica da me sviluppata. A questo scopo sarà necessario prima di tutto trovare, nella catena di ragionamenti che hanno condotto alla legge di distribuzione d'energia di W i e n, quale sia suscettibile di cambiamenti; e si tratterà poi di togliere questo termine dalla catena e di compierne un'appropriata sostituzione.

Che i fondamenti fisici della teoria della radiazione elettromagnetica, compresa l'ipotesi della "radiazione naturale", restino solidi anche rispetto a una critica più approfondita, è stato mostrato da me nella mia ultima trattazione⁴ di questo argomento; e poiché, per quanto mi risulta, i calcoli non contengono errori, rimane stabilito il risultato che la legge della distribuzione d'energia nello spettro normale è completamente determinata quando è possibile valutare l'entropia S di un risonatore sottoposto a radiazione e oscillante monocromaticamente, in funzione della sua energia di oscillazione U . In effetti in questo caso dalla relazione $dS/dU = 1/\vartheta$ si ottiene la dipendenza dell'energia U dalla

¹O. L u m m e r e E. P r i n g s h e i m, Verhandl. der Deutsch. Physikal. Gesellsch. **2**. p. 163. 1900.

²H. R u b e n s e F. K u r l b a u m, Sitzungber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin del 25 ottobre 1900, p. 929.

³H. B e c k m a n n, Dissertazione inaugurale, Tübingen 1898. Cf. anche H. R u b e n s, Wied. Ann. **69**. p. 582. 1899.

⁴M. P l a n c k, Ann. d. Phys. **1**. p. 719, 1900.

temperatura ϑ , e, poiché d'altra parte l'energia U è legata alla densità di radiazione del numero d'onda in questione da una semplice relazione⁵, anche la dipendenza di questa densità di radiazione dalla temperatura. La distribuzione normale d'energia è allora quella per la quale le densità spettrali di tutti i differenti numeri d'onda possiedono la stessa temperatura.

Con ciò l'intero problema si riduce all'unico compito di determinare S come funzione di U , e la parte più importante della ricerca che segue è anche essa dedicata alla soluzione di questo compito. Nella mia prima trattazione di questo argomento avevo presentato S come una semplice funzione di U direttamente, senza ulteriore motivazione, e mi ero contentato di dimostrare che questa forma dell'entropia soddisfaceva tutte le condizioni che ne richiede la termodinamica. Credevo allora che essa era anche l'unica della sua specie, e che quindi anche la legge di W i e n che ne segue possedesse validità generale. In una posteriore ricerca più precisa⁶ mi si rese evidente che debbono esistere anche altre espressioni che soddisfano le stesse condizioni e che pertanto in ogni caso è necessaria ancora una condizione ulteriore per valutare univocamente S . Credevo di avere trovato una tale condizione nella proposizione, che allora mi appariva immediatamente evidente, che in una trasformazione irreversibile infinitamente piccola di un sistema prossimo all'equilibrio termico di N risonatori identici che si trovino nello stesso campo di radiazione, l'aumento corrispondente $S_N = NS$ della loro entropia totale dipenda solo dalla loro energia totale $U_N = NU$ e dalle sue variazioni, ma non dall'energia U dei singoli risonatori. Questa proposizione conduce di nuovo necessariamente alla legge di distribuzione dell'energia di W i e n. Poiché tuttavia essa non viene confermata dall'esperienza, si viene condotti alla conclusione che anche quella proposizione non può essere corretta nella sua generalità e che quindi deve essere rimossa dalla teoria.⁷

Bisogna dunque introdurre ora un'altra condizione che permetta la determinazione di S , e per attuare ciò è necessaria un'analisi più accurata del concetto d'entropia. Uno sguardo retrospettivo all'insostenibilità delle supposizioni fatte fornisce un'indicazione per la direzione del cammino di pensiero che porti a questo obiettivo. Nel seguito viene descritta una via che porta a una nuova espressione semplice dell'entropia e con essa a una nuova formula per la radiazione che non appare trovarsi in contraddizione con nessuno dei fatti finora appurati.

I. Calcolo dell'entropia di un risonatore in funzione della sua energia.

§ 1. Entropia presuppone disordine, e questo disordine si trova, secondo la teoria della radiazione elettromagnetica, nelle oscillazioni monocromatiche di

⁵Cf. più oltre l'equazione (8).

⁶M. P l a n c k, l. c. p. 730 ff.

⁷Si confrontino a questo proposito le critiche che questa proposizione ha già incontrato: di W. W i e n (Rapporto per il Congresso di Parigi, 2. p. 40. 1900) e di O. L u m m e r, l. c. 2., p. 92. 1900.

un risonatore, anche quando esso si trova in un campo di radiazione temporalmente stazionario, nell'irregolarità con cui esso varia continuamente la sua ampiezza e la sua fase, fin tanto che si considerino intervalli temporali che sono grandi rispetto alla durata di un'oscillazione ma piccoli rispetto alla durata di una misura. Se l'ampiezza e la fase fossero assolutamente costanti, allora le oscillazioni sarebbero del tutto omogenee, e quindi non potrebbe esistere alcuna entropia e l'energia d'oscillazione sarebbe convertibile completamente e liberamente in lavoro. L'energia costante U di un singolo risonatore oscillante in modo stazionario deve essere quindi concepita solo come valor medio, o, il che è assolutamente lo stesso, come il valor medio istantaneo delle energie di un grosso numero N di risonatori identici che si trovino nel campo di radiazione stazionario considerato, ben lontani l'uno dall'altro, in modo da non influenzarsi direttamente l'un l'altro. D'ora in poi parleremo dell'energia media U di un singolo risonatore in questo senso. Allora l'energia totale di un tale sistema di N risonatori

$$(1) \quad U_N = NU$$

corrisponde all'entropia totale

$$(2) \quad S_N = NS$$

dello stesso sistema, dove S rappresenta l'entropia media di un singolo risonatore, e questa entropia S_N si basa sul disordine con cui viene distribuita l'energia totale U_N nei singoli risonatori.

§ 2. Definiamo adesso l'entropia S_N del sistema, a meno di una costante additiva residua arbitraria, proporzionale al logaritmo della probabilità W che gli N risonatori possiedano in totale l'energia U_N , quindi:

$$(3) \quad S_N = k \log W + \text{const.}$$

Questa posizione, a mio avviso, deriva fundamentalmente da una definizione della suddetta probabilità; poiché nelle condizioni che stanno alla base della teoria della radiazione elettromagnetica non possediamo nessun punto d'appoggio per dare un senso definito a una tale probabilità. Per valutare l'adeguatezza della definizione così posta ci si può far guidare dalla sua semplicità e dalla sua stretta relazione con una proposizione della teoria cinetica dei gas.⁸

§ 3. Siamo così giunti al punto in cui si deve trovare la probabilità W che gli N risonatori possiedano in totale l'energia di oscillazione U_N . A questo scopo è necessario concepire U_N non come una quantità continua, illimitatamente divisibile, ma piuttosto come una quantità discreta costituita da un numero intero di parti finite ed uguali. Se chiamiamo elemento d'energia ε una tale parte, allora possiamo porre:

$$(4) \quad U_N = P \cdot \varepsilon,$$

⁸L. Boltzmann, Sitzungber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) **76**. p. 428. 1877.

dove P indica un numero intero, in generale grande, mentre lasciamo ancora indeterminato il valore di ε .

È adesso evidente che la distribuzione dei P elementi d'energia fra gli N risonatori può avvenire solo in un numero finito e ben determinato di modi. Ogni tale modo di distribuzione sarà da noi chiamato, seguendo un'espressione utilizzata da L. Boltzmann per un concetto analogo, una "compleSSIONE". Se si designano i risonatori con le cifre 1, 2, 3, ..., N , le si scrive una di seguito all'altra e si pone sotto ogni risonatore il numero di elementi di energia che gli spettano secondo una qualche distribuzione arbitrariamente scelta, si ottiene, per ogni compleSSIONE, un simbolo della forma seguente:

$$\frac{1}{7} \frac{2}{38} \frac{3}{11} \frac{4}{0} \frac{5}{9} \frac{6}{2} \frac{7}{20} \frac{8}{4} \frac{9}{4} \frac{10}{5}$$

Qui abbiamo considerato $N = 10$, $P = 100$. Il numero \mathfrak{R} di tutte le compleSSIONI possibili è evidentemente uguale al numero di tutti gli schemi di cifre che si possono ottenere in questo modo, per dei valori determinati di N e di P . Per chiarezza è bene notare che due compleSSIONI sono da considerarsi distinte se gli schemi di cifre contengono le stesse cifre, ma in ordine diverso.

Dall'analisi combinatoria si ottiene che numero di tutte le possibili compleSSIONI è dato da

$$\mathfrak{R} = \frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \dots (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \dots P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}.$$

Ora, secondo la formula di Stirling, si ha in prima approssimazione

$$N! = N^N,$$

e quindi, nella stessa approssimazione,

$$\mathfrak{R} = \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N \cdot P^P}.$$

§ 4. L'ipotesi che vogliamo porre adesso a base del calcolo successivo suona come segue: La probabilità W che gli N risonatori possiedano in totale l'energia d'oscillazione U_N è proporzionale al numero \mathfrak{R} di tutte le compleSSIONI possibili dell'energia U_N fra gli N risonatori; o, in altre parole: una qualunque compleSSIONE è altrettanto probabile che una qualunque altra compleSSIONE. Se quest'ipotesi è in accordo con la natura può essere provato in ultima analisi solo dall'esperienza. Pertanto sarà invece possibile, al contrario, una volta che l'esperienza abbia deciso in suo favore, trarre ulteriori conclusioni dalla validità di quest'ipotesi sulla natura particolare delle oscillazioni dei risonatori, in particolare sul carattere dei "gradi di libertà originali" che vi compaiono, "indipendenti e di grandezza comparabile", secondo l'espressione di J. v. Kries.⁹

⁹Joh. v. Kries, Die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung, p. 36. Freiburg 1886.

§ 5. Dall'ipotesi introdotta, tenendo conto dell'equazione (3), l'entropia del sistema di risonatori considerato è, con un'opportuna definizione della costante additiva:

$$(5) \quad \begin{cases} S_N &= k \log \mathfrak{R} \\ &= k \{(N + P) \log(N + P) - N \log N - P \log P\} \end{cases}$$

e, tenendo conto della (4) e della (1):

$$S_N = kN \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \log \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \log \frac{U}{\varepsilon} \right\}.$$

Quindi, secondo la (2), l'entropia S di un risonatore come funzione della sua energia U è data da

$$(6) \quad S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \log \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \log \frac{U}{\varepsilon} \right\}.$$

II. Introduzione della legge di spostamento di W i e n.

§ 6. Accanto alla legge di K i r c h h o f f della proporzionalità dell'emissività e dell'assorbività, il punto di appoggio più importante del fondamento ben stabilito della teoria della radiazione termica è tenuto dalla legge scoperta da W. W i e n,¹⁰ e da lui chiamata legge di spostamento, che contiene come applicazione particolare la legge di S t e f a n - B o l t z m a n n sulla dipendenza della radiazione totale dalla temperatura. Nella forma datale da M. T h i e s e n¹¹ essa suona:

$$E \cdot d\lambda = \vartheta^5 \psi(\lambda\vartheta) \cdot d\lambda,$$

dove λ denota la lunghezza d'onda, $E d\lambda$ la densità spaziale della radiazione "nera"¹² appartenente all'intervallo fra λ e $\lambda + d\lambda$, ϑ la temperatura, e $\psi(x)$ una certa funzione dell'unico argomento x .

§ 7. Vogliamo adesso investigare che cosa prevede la legge di spostamento di W i e n sulla dipendenza dell'entropia S del nostro risonatore dalla sua energia U e dal suo periodo proprio, e ciò già nel caso generale in cui il risonatore si trovi in un mezzo diatermico arbitrario. A questo scopo nel seguito generalizziamo la forma di T h i e s e n della legge alla radiazione in un mezzo diatermico arbitrario la velocità di propagazione della luce pari a c . Poiché noi non dobbiamo trattare l'intera radiazione, ma solo la radiazione monocromatica, allora, per confrontare diversi mezzi diatermici, è necessario introdurre la frequenza ν d'oscillazione al posto della lunghezza d'onda λ .

¹⁰W. W i e n, Sitzungber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin del 9. Febbraio 1893. p. 55.

¹¹M. T h i e s e n, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Gesellsch. **2**. p. 66. 1900.

¹²Si potrebbe forse meglio parlare di una radiazione "bianca", in una generalizzazione adeguata di ciò che si intende già adesso come luce completamente bianca.

Se quindi denotiamo la densità spaziale dell'energia radiante appartenente all'intervallo da ν a $\nu + d\nu$ con $u d\nu$, bisogna scrivere: $u d\nu$ invece di $E d\lambda$, c/ν invece di λ , e $c d\nu/\nu^2$ invece di $d\lambda$. Da ciò si ottiene:

$$u = \vartheta^5 \cdot \frac{c}{\nu^2} \cdot \psi\left(\frac{c\vartheta}{\nu}\right).$$

Ora, secondo la nota legge di Kirchhoff-Clausius, l'energia emessa per unità di tempo da una superficie nera posta in un mezzo diatermico con una temperatura determinata ϑ e una frequenza determinata ν è inversamente proporzionale al quadrato c^2 della velocità di propagazione; quindi la densità d'energia u è inversamente proporzionale a c^3 , e otteniamo:

$$u = \frac{\vartheta^5}{\nu^2 c^3} f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right),$$

dove le costanti della funzione f sono indipendenti da c .

Invece di ciò, possiamo anche scrivere, indicando con f ogni volta, anche nel seguito, una nuova funzione del suo unico argomento:

$$(7) \quad u = \frac{\nu^3}{c^3} f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right)$$

e ne otteniamo fra l'altro, com'è noto, che l'energia radiante contenuta nel cubo della sua lunghezza d'onda per un valore determinato della temperatura e della frequenza: $u\lambda^3$, è la stessa per tutti i mezzi diatermici.

§ 8. Adesso, per andare dalla densità di radiazione u all'energia U di un risonatore situato nel campo di radiazione, oscillante in maniera stazionaria con la data frequenza ν , utilizziamo la relazione espressa nell'equazione (34) della mia trattazione¹³ dei processi di radiazione irreversibili:

$$\mathfrak{K} = \frac{\nu^2}{c^2} U$$

(\mathfrak{K} è l'intensità di un raggio monocromatico, polarizzato linearmente), che, insieme con la nota equazione:

$$u = \frac{8\pi\mathfrak{K}}{c}$$

dà la relazione:

$$(8) \quad u = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U.$$

Di qui e dalla (7) segue:

$$U = \nu f\left(\frac{\vartheta}{\nu}\right),$$

dove c non appare più per nulla. Al posto di questa possiamo anche scrivere:

$$\vartheta = \nu f\left(\frac{U}{\nu}\right).$$

¹³M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 99. 1900.

§ 9. Infine introduciamo anche l'entropia S del risonatore, ponendo:

$$(9) \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}.$$

Allora si ottiene:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{\nu} f\left(\frac{U}{\nu}\right)$$

e, integrato:

$$(10) \quad S = f\left(\frac{U}{\nu}\right),$$

cioè l'entropia di un risonatore oscillante in un mezzo diatermico arbitrario dipende dall'unica variabile U/ν e contiene inoltre solo costanti universali. Questa è la forma più semplice a me nota della legge di spostamento di Wien.

§ 10. Se applichiamo la legge di spostamento di Wien nell'ultima forma all'espressione (6) dell'entropia, riconosciamo che l'elemento d'energia ε deve essere proporzionale alla frequenza ν , quindi:

$$\varepsilon = h \cdot \nu$$

per cui:

$$S = k \left\{ \left(1 + \frac{U}{h\nu} \log \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu} \right) \right\}.$$

Qui k e h sono costanti universali.

Mediante sostituzione nella (9) si ottiene:

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{k}{h\nu} \log \left(1 + \frac{h\nu}{U} \right),$$

$$(11) \quad U = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}$$

e dalla (8) segue la legge di distribuzione dell'energia cercata:

$$(12) \quad \mathbf{u} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1}$$

o anche, se si introduce di nuovo la lunghezza d'onda λ al posto della frequenza ν con la sostituzione presentata nel § 7:

$$(13) \quad E = \frac{8\pi ch}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{ch}{k\lambda\vartheta}} - 1}.$$

Penso di derivare in un altro luogo le espressioni dell'intensità e dell'entropia della radiazione propagantesi nel mezzo diatermico, così come la legge per la variazione dell'entropia totale per processi di radiazione non stazionari.

III. Valori numerici.

§ 11. I valori di entrambe le costanti naturali h e k possono essere calcolati abbastanza precisamente con l'aiuto delle misure a nostra disposizione. F. Kurlbaum¹⁴ ha trovato che, se si denota con S_t l'energia totale che viene irradiata nell'aria in 1 sec da 1 cm² di un corpo nero che si trovi a $t^\circ\text{C}$:

$$S_{100} - S_0 = 0,0731 \frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2} = 7,31 \cdot 10^5 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{grad}^4}.$$

Da ciò si ottiene la densità spaziale dell'energia totale nell'aria alla temperatura assoluta 1:

$$\frac{4 \cdot 7,31 \cdot 10^5}{3 \cdot 10^{10} \cdot (373^4 - 273^4)} = 7,061 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \text{grad}^4}.$$

D'altra parte, per la (12) la densità spaziale dell'energia radiante totale è, per $\vartheta = 1$:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty \mathbf{u} d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k}} - 1} \\ &= \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 \left(e^{-\frac{h\nu}{k}} + e^{-\frac{2h\nu}{k}} + e^{-\frac{3h\nu}{k}} + \dots \right) d\nu \end{aligned}$$

e integrando termine a termine:

$$\begin{aligned} u &= \frac{8\pi h}{c^3} \cdot 6 \left(\frac{k}{h} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) \\ &= \frac{48\pi k^4}{c^3 h^3} \cdot 1,0823. \end{aligned}$$

Se si pone uguale a $7,061 \cdot 10^{-15}$ questa quantità, si ottiene, dato che $c = 3 \cdot 10^{10}$,

$$(14) \quad \frac{k^4}{h^3} = 1,1682 \cdot 10^{15}.$$

§ 12. O. Lummer e E. Pringsheim¹⁵ hanno valutato il prodotto $\lambda_m \vartheta$, dove λ_m rappresenta la lunghezza d'onda del massimo di E nell'aria alla temperatura ϑ . Quindi, in misura assoluta:

$$\lambda_m \vartheta = 0,294 \text{ cm} \cdot \text{grad}.$$

D'altra parte segue dalla (13), quando si ponga uguale a zero la derivata di E rispetto a λ , da cui segue $\lambda = \lambda_m$:

$$\left(1 - \frac{ch}{5k\lambda_m \vartheta} \right) \cdot e^{\frac{ch}{k\lambda_m \vartheta}} = 1$$

¹⁴F. Kurlbaum, Wied. Ann. **65**. p. 759. 1898.

¹⁵O. Lummer e E. Pringsheim, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. **2**. p. 176. 1900.

e da questa equazione trascendente:

$$\lambda_m \vartheta = \frac{ch}{4,9651 \cdot k}.$$

Ne segue:

$$\frac{h}{k} = \frac{4,9651 \cdot 0,294}{3 \cdot 10^{10}} = 4,866 \cdot 10^{-11}.$$

Di qui e dalla (14) si ottengono i valori delle costanti naturali:

$$(15) \quad h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec},$$

$$(16) \quad k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}.$$

Questi sono gli stessi valori che ho fornito nella mia precedente comunicazione.

(Ricevuto il 7 Gennaio 1901.)

Ann. Physik 4, 553–563 (1901).