

PUBLICACIONS DE L'INSTITUT DE CIENCIES
COL·LECCIÓ DE CURSOS DE FÍSICA I MATEMÀTICA
Dirigida per E. TERRADAS, Membre de l'Institut

ELS ELEMENTS DISCRETS DE LA MATERIA I LA RADIACIÓ

CONFERENCIES

PER

E. TERRADAS

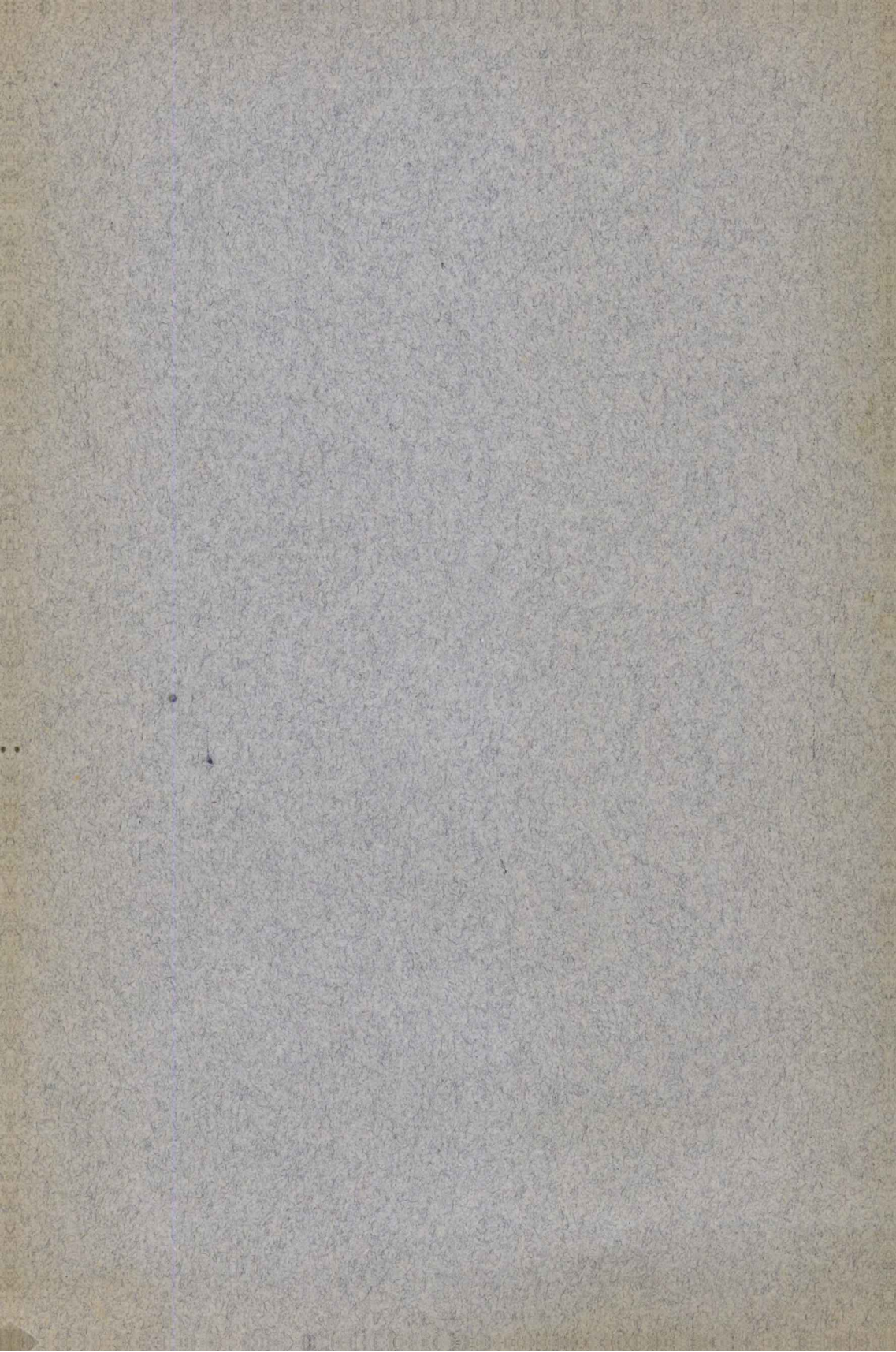
recullides per

J. PÒLIT

Professor a la Facultat de Ciències de Barcelona



INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
PALAU DE LA DIPUTACIÓ
BARCELONA





ELS ELEMENTS DISCRETS
DE LA MATERIA I LA RADIACIÓ

This One



3FEU-173-F8XR

PUBLICACIONS DE L'INSTITUT DE CIENCIES
COL·LECCIÓ DE CURSOS DE FÍSICA I MATEMÀTICA
Dirigida per E. TERRADAS, Membre de l'Institut

ELS ELEMENTS DISCRETS DE LA MATERIA I LA RADIACIÓ

CONFERENCIES

PER

E. TERRADAS

recullides per

J. PÒLIT

Professor a la Facultat de Ciències de Barcelona

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
PALAU DE LA DIPUTACIÓ
BARCELONA

TALLERS D'ARTS GRÀFIQUES D'HENRICH Y C.^a, S. EN C. — CÒRCEGA, 348, BARCELONA

SUMARI

CONFERENCIA I

GENERALITATS SOBRE LA HIPÒTESI DELS ELEMENTS DISCRETS

- A. Fets que porten a la noció d'element discret.
1. L'àtom de Demòcrit. — Dalton. — L'àtom en la Química. — Teoria cinètica de Bernoulli. — Teories fenomenològiques.
 2. Refloriment de la teoria atòmica. — Moviment brownià. Difracció dels raigs X. — Constants atòmiques.
 3. Experiments de Millikan per a obtenir la càrrega elèctrica elemental. — Relació de la càrrega elèctrica a la massa material. — Estructura de l'àtom. — Magnetons. — Ratlles espectrals. — Quanta.
- B. La constitució discreta de la matèria deduida de la impossibilitat del perpetuum mobile.
- Irreversibilitat dels fenòmens naturals. — Introducció de l'atzar. — Necessitat d'un gran nombre d'elements. — Noció de entropia. — Constant de Boltzmann.

CONFERENCIA II

TEORIA DELS GASOS MONOATÒMICS

- A. Teorema de Liouville.
- B. Entropia d'un gas monoatòmic.
- Distribució de l'energia entre'ls àtoms. — Noció de probabilitat. — Càlcul de l'entropia. — Llei de Maxwell. — Constant de l'entropia.

C. Noció de temperatura. — Calors específics.

Definició de temperatura. — Llei de Joule. — Equació d'estat dels gasos perfectes. — Calors específics. — Càlcul de l'element de probabilitat.

NOTES. — 1.ª Càlcul del màxim de l'entropia.

2.ª i 3.ª Càlcul de dues integrals.

4.ª Càlcul del valor de l'entropia.

CONFERENCIA III

TEORÍA DE LA RADIACIÓ DE PLANCK

A. Introducció de la hipòtesi dels quanta.

Radiació del còs negre. — Cadena de raonaments per arribar a establir la relació entre la densitat d'energia i la temperatura. — Entropia de la radiació i de l'electrón. — Hipòtesi de Planck.

B. Desenrotllament de la teoria.

Moviment vibratori forçat d'un electrón. — Energia d'aquest moviment. — Densitat de la energia de la radiació. — Teorema de Poynting. — Relació entre aquelles dues energies. — Càlcul de l'entropia de la radiació. — Temperatura de la radiació. — Entropia de l'electrón vibrant. — Temperatura de l'electrón. — Distribució de l'energia. — Fórmula definitiva. — Llei de Wien. — Altra teoria de Planck.

NOTA. — Aclaracions al desenrotllament d'una fórmula.

CONFERENCIA IV

TEORÍA DEL CÒS SÒLID MONOATÒMIC DE DEBYE

A. Energia lliure.

1. Relacions de l'energia lliure de Helmholtz amb l'Entropia. — Energia interna i temperatura.
2. Examen de la dilatació dels cossos sòlids. — Vibració dels elements discrets que constitueixen el còs sòlid. —

Energia mecànica de deformació i energia calorífica. — Càlcul de l'energia lliure. — Temperatura crítica. — Introducció d'una relació empírica entre la temperatura crítica i la dilatació.

B. Equació d'estat.

Càlcul de l'energia interna. — Càlcul de la pressió. — Cas de temperatures baixes. — Llei de Grüneisen. Fórmula de Debye per les calors específiques. — Llei de Debye. — Pressió de dilatació. — Constants elàstiques.

NOTA. — Sobre l'espectre de les vibracions atòmiques en el còs sòlid i la densitat de dit espectre.

TAULA de constants atòmiques.

BIBLIOGRAFIA. Llibres.

Els números intercalats en el text fan referència a la Bibliografia final.

CONFERENCIA I

GENERALITATS SOBRE LA HIPÒTESI DELS ELEMENTS DISCRETS

A. FETS QUE PORTEN A LA NOCIÓ D'ELEMENT DISCRET

I. Per a Demòcrit, el fet de la possible divisió de la matèria té necessàriament un límit. La última part, «indivisible», l'anomena àtom «*ἄτομον*»

A la mateixa idea responia la noció d'àtom entre els químics quan Dalton ⁽¹⁾, per consideracions teòriques sobre la mateixa, descobrí les lleis de les proporcions constants i de les proporcions múltiples, que, juntament amb la hipòtesi d'Avogadro, són la base de la noció de pes atòmic.

La hipòtesi de la constitució dels cossos per partícules molt petites, discretes, que poden combinar-se constituint parts d'altres cossos, ha estat fecundíssima per a la Química.

Dintre d'un cos determinat s'admet que els àtoms s'agrupen formant molècules, les quals responien al límit del procés de divisió física de què són susceptibles els cossos, fins que altres fenòmens han vingut a demostrar la necessària complexitat de la molècula, de la qual, aixís com de l'àtom, sembla que pugui arrencar-sen partícules de electricitat anomenades electrons, que a la vegada poden ajuntar-se a altres molècules i donen naixença per un i altre procés a «ions», gràcies als quals, líquids i gasos esdevenen conductors de l'Electricitat.

La noció de l'àtom de Demòcrit, equivalent a la noció que després es tingué de la molècula, fou la base de la teoria cinètica dels gasos ideada per Bernouilli, així com de les teories cinètiques de la matèria en general, les quals suposen les molècules en ràpid moviment ^(3, 4, 5). Gran acceptació tingueren aquestes idees, que foren, junt amb la llei de la gravitació universal, la base de les teories de l'Elasticitat, Capil·laritat, etc.

Més tard, s'adonaren els analistes que podien prescindir de la bastida que havia servit per alçar l'edifici de la Física Matemàtica, i presentaren les teories d'aquesta sota la base d'una constitució continua de la matèria i de certes lleis experimentals; i seguint l'exemple de Newton al presentar la llei famosa de la gravitació, a priori, sense altra raó que la de la seva confirmació a posteriori, es bastiren les teories anomenades fenomenològiques que presenten les lleis condensades en equacions diferencials establertes a priori, com la de Newton. Recordi's, per exemple, Lamé, per al qual tot problema de Física matemàtica quedava reduït a un problema d'elecció de coordenades.

Gràcies al esperit geomètric que pogué donar-se a l'exposició de les teories físiques, prescindint de la hipòtesi molecular, aquesta sofrí cert eclipsament.

2. En temps més acostats, però, la teoria atòmica ha reprès sa preponderància en el camp de la Física, mercès a certs fets i consideracions, dels quals ens permetem recordar els següents:

A. El moviment anomenat brownià de partícules petitíssimes, però visibles al microscopi o ultramicroscopi. Es immediat l'atribuir aquests moviments a empentes que reben les dites partícules de les molècules del líquid. Si s'adopta aquesta hipòtesi, es pot arribar a calcular el nombre de molècules que conté un mol o molècula-gram

(per exemple, 16 gr. d'oxigen) número anomenat constant d'Avogadro) que resulta valer $68'5 \times 10^{22}$; essent admirable que el resultat concorde amb l'obtingut per altres observacions que no tenen ni remotament res que veure amb el moviment brownià ⁽¹²⁾.

B. Difracció de raigs X. Aquest és un fet que demostra, per dirho aixís, la «ombra» de les molècules. Ja sigui en la forma primitiva de l'experiment de Knipping i Friederichs, ideat per Laue, ja utilitzant la «reflexió» de Bragg ⁽¹⁴⁾, la naturalesa discontinua i discreta resulta com evident causa de les taques que surten en el clixé fotogràfic, obtingut per transparència a l'atravesar un feix de raigs X una làmina cristalina, o com a causa dels espectres obtinguts per «reflexió» en les diverses cares. Y és cosa admirable que poden calcular-se fàcilment les distàncies relatives entre les molècules reconstruint les malles que formen aquestas, completament d'acord amb els resultats a què condueix l'estudi de la forma externa i simetria consegüent del cristall.

Altres fets podríem citar, que, si no porten a una apreciació directa pel tacte o per la vista de les molècules, són, com els anteriors, evidents i directes conseqüències de la hipòtesi molecular. Tan treballada es troba avui aquesta, que's calculen el nombre de molècules, l'espai que ocupen, la distància que les separa, el diàmetre mitjà, la velocitat mitjana, l'espai mitjà que circulen entre dos topades, etc., etc.

Vegi's el quadre al final de aquestas conferencies.

3. L'electricitat s'ha revelat també en alguna de ses manifestacions, com de naturalesa discreta. Diferents experiments, especialment els de Millikan, observant el moviment d'una partícula electrisada en un camp magnètic ⁽¹²⁾, han dut a considerar com a àtom d'electricitat la carga de $1'59 \times 10^{-19}$ coulombs, o siga $4'77 \times 10^{-10}$

unitats electrostàtiques C. G. S.; ja que sempre que s'ha pogut observar una càrrega elèctrica, s'ha trobat ser un múltiple d'aquest número elemental.

Ara bé, les quantitats d'electricitat iguals o múltiples d'aquella poden ser positives o negatives. En les negatives, van juntes a materia ponderable de massa molt escassa, constituint els electrons, dels que formen per exemple, els raigs catòdics, havent-se pogut mesurar que la relació de la carga elèctrica a la massa és, per exemple, pels raigs de menys velocitat

$$\frac{e}{m} = 1.76 \times 10^7 \text{ unitats electromagnètiques}$$

la qual, admetent la dita carga elèctrica dóna per a m un valor sumament petit, que depèn a més de la velocitat dels electrons que llensa el càtode i que ve a ésser més de mil vegades més petita que la massa de l'ion hidrogen a la Electrolisi. Masses comparables a aquesta del ion hidrogen es troben també a més de les dels ions, en els raigs canals, i dels raigs α del radi que en punt a massa no són més que àtoms d'heli.

D'aquestes i altres propietats ha vingut a atribuir-se una estructura corpuscular complexa a l'àtom al qual se suposa constituït per un cert nucli voltat de electrons. El caràcter electropositiu d'aquell vindria compensat per les cargues negatives d'aquests. A moviments d'aquests components atribueixen diverses teories la conductibilitat, la difusió, la radiació, i per adaptarles als fets experimentals s'han modificat constantment aquelles, atribuint les més variades propietats a l'edifici atòmic segons la naturalesa del cos que'ls posseïx (*).

Mes no para encara aquí el camp de les teories atòmiques. A elles ha acudit el magnetisme amb la intro-

(*) Vegi's, per exemple, *Bohr Philosophical Magazine*, 1915.

ducció del anomenat magnetón ⁽¹²⁾. Magnetón és el moment magnètic elemental. És al magnetisme ço que l'electrón és a l'Electricitat. Si es consegueix alinear els elements que en forma de petits imans constitueixen tot cos magnètic, de manera que estiguin en l'estat de saturació, resulten els moments magnètics de les molècules-grans múltiples de una certa quantitat 1123,5 que representa el magneto Molar. Per exemple pel ferro el múltipl es 11, pel níquel 3, etc.

Les ratlles espectrals, amb son aspecte discontinu fan pensar en diversos centres de radiació, i gran quantitat de físics han ideat estructura i forces interatòmiques per a explicar-les; busquen sempre son origen en moviments de partícules discretes.

La noció elemental discreta ha invadit fins allò que semblaria menys assequible a ella: l'emissió y absorció de les energies. Una teoria de què ens ocuparem en aquestes línies, fecundíssima en ses conseqüències i única que s'és revelat d'acord ab els fets, es a dir amb la distribució espectral de la energia, porta a creure que el còs que emet ho fa per salts o per glops com si tingués son cabal en certa moneda i no pogués ni cobrar ni pagar més que en ella, sense possibilitat de canvi per altre més petita. ^{(8) (9) (10) (11) (12)}. Aquesta moneda, diguem-ho aixís, pels balanços de l'energia, depèn de la freqüència ν de la vibració del element que emet o absorbeix energia, i val

$$h\nu \text{ ergs}$$

essent h la constant de Planck que val $6'55 \times 10^{-27}$.

B. LA CONSTITUCIÓ DISCRETA DE LA MATERIA DEDUIDA
DE LA IMPOSSIBILITAT DEL PERPETUUM MOBILE

(3) (8) (9) 11) (14)

Tots els fenòmens naturals són irreversibles ja per rahò del frec, de la conductibilitat, de l'efecte de Joule, etc., que en ells de una manera o altra intervenen.

Aquesta irreversibilitat pot considerarse com una tendència dels cossos a passar a un estat més segur, més probable, d'existència. Així per exemple, si en un pot s'hi troben granets fins de dos colors, per exemple els uns blancs i els altres negres, al sacsejar el pot, la barreja tendeix fatalment a ésser de color gris. Quan se deixa caure una agulla de llargada b sobre un paper en què previamente s'ha traçat una serie de rectes paral·leles equidistants, essent a la distancia entre dues de consecutives, fatalment la relació entre'l nombre de casos en què l'agulla talla a alguna d'aquelles rectes i el de vegades en què no les talla tendeix a $\frac{2b}{\pi a}$ quan el joc es repeteix més i més. Y com aquests podríam citar mils altres casos.

Resulta de tot això que l'atzar porta a una *fatalitat*, té una fatalitat o una irreversibilitat. Inversament, podem referir aquesta a l'atzar i aplicar-hi les lleis de la probabilitat. Mes perquè això sigui possible, és necessari que comptem amb un gran nombre d'individus elementals. La color grisa d'aquella barreja de què s'ha parlat tot just serà més veritat com més grans hi hagi; el valor límit $\frac{2b}{\pi a}$ serà tant més exacte com més vegades se llenci l'agulla; les lleis de mortalitat i seguros necessiten per a poder-se aplicar que les companyies contin amb molts assegurats i tant més exactes són quant major és son nombre.

Asignem a cada estat o configuració d'un determinat sistema una certa probabilitat d'existència. Diem que en la marxa del temps, si aquell estat o configuració del sistema s'isolat, es transforma, *és que passa a un estat més probable.*

Enunciada així la noció de probabilitat no té gaire sentit precís. No ha arribat a obtenir-lo encara, «in genere» sols en certs casos particulars, com veurem tot seguit. No obstant, admetem que existeix per a cada sistema una certa funció que defineixi la probabilitat, és a dir, que augmenti al transformar-se, abandonat a sí mateix, el sistema isolat.

S'anomena entropia el logaritme de la dita probabilitat, multiplicat per una constant absoluta igual per a tot. Si E es la entropia, W la probabilitat i K la dita constant, anomenada de Boltzmann;

$$S = K \ln W$$

Si un sistema és compost de dues parts independents, la probabilitat del sistema total serà el producte de les dels components, segons es conseqüència de la noció mateixa de probabilitat. L'entropia d'un sistema en virtut de la definició anterior serà, doncs, la suma de les entropies dels sistemes parcials que'ls componen, sempre i quan siguin independents.

En la conferència següent exposarem qué es pren com a probabilitat en els gasos monoatòmics.

CONFERENCIA II

TEORÍA DELS GASOS MONOATÒMICS

A. TEOREMA DE LIOUVILLE (*). (6) (7)

Sigui un sistema format per un gran nombre de constituents (vg. una massa gaseosa composta per moltíssimes molècules); però en què cada element del sistema ve completament determinat i definit pel mateix nombre de variables. Admetem que les variacions que sofreixen amb el temps obeeixen a les lleis de la Mecànica, de manera que les equacions que determinen aquelles venen donades en la forma canònica (**)

Designant per H llur energia total, \mathcal{C} i U respectivament les cinètica i potencial, $H = \mathcal{C} + U$. Suposem també al sistema conservatiu, amb la qual cosa tindrem la integral de forces vives $H = h = \text{constant}$.

Si q_1, q_2, \dots, q_n representen les coordenades d'un element del sistema i p_1, p_2, \dots, p_n sos paràmetres respectius que són iguals, com sabem, a les derivades parcials de \mathcal{C} respecte a les velocitats q'_1, q'_2, \dots, q'_n , les canòniques tenen la forma

$$\frac{dq_r}{dt} = \frac{\delta H}{\delta p_r} \quad \frac{dp_r}{dt} = -\frac{\delta H}{\delta q_r} \quad r=1, 2, \dots, n$$

i altres per l'istil per a cada element constitutiu del sis-

(*) LIOUVILLE, *Journal de mathématiques*. 1838, pag. 368.

(**) V. APPELL, *Traité de Mécanique Rationnelle*, tomo II. Paris, 1896.

tema donat. D'aquestes equacions se dedueixen aquestes altres

$$\frac{\delta q'_r}{\delta q_r} + \frac{\delta p'_r}{\delta p_r} = 0 \quad r=1, 2, \dots, n$$

Sumant les igualtats corresponents als diferents valors de r i als diversos elements del sistema, s'obté una equació de la forma següent

$$\frac{\delta u}{\delta x} + \frac{\delta v}{\delta y} + \frac{\delta w}{\delta z} = 0$$

que en Hidrodinàmica representa la condició de incompressibilitat en la forma de Euler. Passant a la forma de Lagrange (*), si $q_{1,0}^1, q_{2,0}^1, \dots, q_{n,0}^N$ són els nN valors inicials de les coordenades que intervenen en el sistema i $p_{1,0}^1, \dots, p_{n,0}^N$ els seus paràmetres inicials, se tindrà

$$\frac{\delta(q_1^1 \dots q_n^N)}{\delta(q_{1,0}^1 \dots q_{n,0}^N)} = 1 ;$$

és a dir, si els valors inicials estan compresos entre $q_{1,0}^1$ i $q_{1,0}^1 + dq_{1,0}^1, \dots, q$ i dq , a un temps determinat estaràn compresos entre q_1 i $q_1 + dq_1, \dots$, complintse la condició

$$dq_{1,0}^1 \dots dq_{n,0}^N = dq_1^1 \dots dq_n^N.$$

O d'altra manera, la integral $\int \dots \int dq_1^1 \dots dq_n^N$ presa entre determinats límits, és un invariant en el temps, és a dir el seu valor no canvia quan se substitueixen les $q_1 \dots$ i $p_1 \dots$ pels valors que tinguin en un instant qualsevol amb tal que els límits siguin els valors que prenen els antics en l'instant que's considera.

Cada element definit per $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$ pot venir representat per un punt en l'espai de $2n$ dimensions;

(*) V. APPELL, *Traité de Mécanique Rationnelle*, tomo III, Paris, 1903.

en aquesta Geometria la integral anterior representa un volum. El valor d'aquest volum és invariable amb el temps, encara que's transformi, com és invariable el volum d'aigua que formen, per exemple, un cert nombre de molècules, al moure's el líquid.

B. ENTROPIA DE UN GAS MONOATÒMIC ⁽⁹⁾ ⁽¹⁰⁾ ⁽¹¹⁾

Els elements de un gas monoatòmic són els àtoms cada un dels quals ve definit per les coordenades x, y, z i els paràmetres $p_1 = mx', p_2 = my', p_3 = mz'$.

Imaginem l'espai de sis dimensions en que cada àtom és un punt, dividit en espais parcials «paral·lepipèdics» molt petits i iguals, el qual volum serà un invariant segons el teorema de Liouville. A cada element de volum l'anomenarem element de probabilitat; serà designat per σ .

Sigui una molècula-gram del gas que s'estudia, i fem la distribució de les molècules (o àtoms ja que's tracta d'un gas monoatòmic) entre 'ls elements de probabilitat segons les lleis de l'atzar. Per a fer la distribució, considerem, per exemple, dintre d'una bossa tants daus com molècules té la molècula-gram (68×10^{22}) i amb tantes cares com elements de probabilitat, estant numerats tant aquelles com aquests. Llencem un dau i el portem a l'element de probabilitat el número del qual és el de la cara que ha quedat a sobre, i repetim l'operació fins que hagim distribuït tots el daus. Així haurem fet *una* distribució de daus segons les lleis de l'atzar, a la qual correspondrà una distribució de molècules entre 'ls diferents elements de probabilitat. Element hi haurà que tindrà una, dues, altres tres molècules, altres cap, etc. Repetim una i altre vegada el sorteig. La probabilitat que surti *aquesta* distribució podrà mesurar-se pel nombre de per-

mutacions que es poden fer amb totes les molècules de manera que en cada element de probabilitat n'hi hagi el mateix nombre que en aquella distribució.

Sigui W aquest nombre de permutacions. Si dintre de una σ , permutem el nombre N_r de molècules que li han tocat, no variem evidentment la distribució. Però, essent $N_r!$ el nombre de permutacions que's poden fer amb elles, dintre de σ_r , se tindràn en total $N_r!$ W permutacions diferents, encara que totes corresponen a «la mateixa distribució». Repetint el raonament per a totes les σ , arribarem a formar totes les permutacions que's poden, el nombre de les quals, essent N el del total de molècules, és evidentment $N!$. Per tant,

$$N_1! N_2! N_3! \dots W = N! ;$$

$$W = \frac{N!}{\prod N_r!} ; \quad (\sum N_r = N)$$

Pendrem com a valor de la W de la conferència anterior el que acabem de trobar sens més justificació que el ser-hi conduïts mitjançant lleis d'atzar i per la confirmació a posteriori quan la llei obtinguda se confronti amb els resultats experimentals.

Sigui f_σ l'expressió de N_r amb la qual cosa entenem formular la llei de la distribució del nombre de molècules en les diferents σ . Segons el que hem dit respecte de l'entropia en la conferència anterior, la entropia que correspon a aquell estat del gas, és

$$S = Kl. \frac{N!}{\prod (f_\sigma)!}$$

essent $N = \sum f_\sigma$, f serà dita densitat del element σ .

Recordant la fórmula aproximada de Stirling,

$$p! = \left(\frac{p}{e}\right)^p \sqrt{2\pi p}$$

quan p és molt gran, tindrem,

$$S = K \left[l.N! - \Sigma l. (f\sigma)! \right] =$$

$$= K \left[Nl. \left(\frac{N}{e} \right) + l. \sqrt{2\pi N} - \Sigma f\sigma l. \left(\frac{f\sigma}{e} \right) - \Sigma l. \sqrt{2\pi f\sigma} \right]$$

Dat que N és molt gran, $l.N$ i $l.f\sigma$ son despreciables al seu costat, i l'expressió de S pot simplificarse resultant

$$S = K [Nl.N - \Sigma f\sigma l. (f\sigma)]$$

Si suposem el gas en equilibri termodinàmic, és a dir no sofrint transformació de cap classe en la distribució que'l defineix, la probabilitat del seu estat haurà d'ésser màxima i per lo tant també la seva entropia. Així és que si volem conèixer la distribució f corresponent a l'estat d'equilibri, bastarà buscar la condició de màxim de S .

Considerant que essent \mathcal{E} la energia cinètica del gas, f ha de satisfer a les condicions

$$\mathcal{E} = \frac{m}{2} \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma \quad \text{i} \quad N = \Sigma f\sigma \quad (a)$$

arribarem, segons se pot veure en la nota 1.^a al final de la conferència, a

$$f = ae^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)}$$

(en que a i β son constants); aquesta llei és la coneguda *llei de Maxwell* de distribució de velocitats en un gas.

Per a determinar les constants a i β tindrem compte de les condicions (a) i a més que

$$\int dx dy dz = V = \text{volum del gas.}$$

Encara que cada element de probabilitat σ és un volum finit, per a poder calcular la a i la β suposarem que

és un element diferencial de volum en el espai de 6 dimensions, és a dir que

$$\sigma = dx dy dz \times m^3 dx' dy' dz', \text{ convertintse les } \Sigma \text{ en } \int.$$

Substituint el valor de f que expressa la llei de Maxwell en les igualtats (a), tindrem:

$$N = \Sigma f \sigma = am^3 \int e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx dy dz dx' dy' dz'$$

$$N = am^3 V \int_0^\infty e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$$

$$N = \frac{am^3 V \pi^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{3}{2}}} \quad (*)$$

$$\mathfrak{C} = \frac{am^4}{2} V \int_0^\infty (x'^2 + y'^2 + z'^2) e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$$

$$\mathfrak{C} = \frac{3}{4} \frac{am^4 V}{\beta^{\frac{5}{2}}} \pi^{\frac{3}{2}} \quad (**)$$

Del valors de N i \mathfrak{C} surt desseguida

$$a = \frac{N}{V} \left(\frac{3N}{4m\mathfrak{C}} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad \beta = \frac{3mN}{4\mathfrak{C}}$$

Substituint aquests valors en l'expressió de f i aquesta en la de l'entropia, resulta que per a un gas monoatòmic en equilibri,

$$S = KN \left[l.V + \frac{3}{2} l.\mathfrak{C} + l. \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} \cdot N^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{N}{\sigma} \right) \right] \right] \quad (***)$$

(*) Vegi's la nota 2.^a al final de la Conferencia.

(**) , , , 3.^a , , ,

(***) , , , 4.^a , , ,

Els dos primers termes d'aquesta expressió són els que's troben en l'estudi de la Termodinàmica clàssica, corresponent el tercer a la constant arbitrària que figura en l'expressió de la Entropia. Aquí no hi ha més indeterminada que la K que aviat fixarem, i la σ que també veurem com se pot determinar.

Si suposem $\sigma = Ng$, la última igualtat es converteix en

$$S = KN \left[l \cdot V + \frac{3}{2} l \cdot \bar{\epsilon} + l \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \pi m \epsilon \right)^{\frac{3}{2}} N - \frac{\frac{5}{2} l}{g} \right] \right]$$

Aquesta expressió, trobada suposant una molècula-gram del gas considerat, es vàlida per una massa qualsevol si N representa el nombre total de molècules d'aquesta.

C. NOCIÓ DE TEMPERATURA. CALORS ESPECÍFICS.
VALOR DE L'ELEMENT DE PROBABILITAT

Definirem la temperatura T per la relació

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

en què $U =$ energia interna $= \bar{\epsilon}$ en el nostre cas, p és la pressió i V el volum. Farem servir aquesta relació com a definició de temperatura suposant conegudes les nocions de volum, entropia, energia interna, i pressió, ($p dV =$ treball o energia).

Considerant la S com a funció de les dues variables T i V , la relació anterior dona

$$\frac{\partial S}{\partial \bar{\epsilon}} = \frac{1}{T} \quad \text{i} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

Per altre part del valor conegut de S traiem que

$$\frac{\delta S}{\delta \mathcal{C}} = \frac{3}{2} \frac{KN}{T} \quad \text{i} \quad \frac{\delta S}{\delta V} = \frac{KN}{V}$$

Per lo tant, deduem que

$$\mathcal{C} = \frac{3}{2} KNT$$

es a dir que *l'energia interna no depèn més que de la temperatura* (Joule), i

$$pV = KNT$$

que és *l'equació d'estat dels casos perfectes*, que generalment té la forma $pV = RT$.

Aquestes relacions ens permeten determinar K, puix s'haurà de verificar $KN = R$, i R es coneix experimentalment; si ens referim a una molècula-gram, sabem que $R = 2$ en caloríes petites. Així obtenim el valor de K que figura en la taula final de aquest llibre.

Suposem ara un volum qualsevol d'un gas monoatòmic que tingui n molècules-grams. Sigui c_v la calor específica molecular a volum constant i A l'equivalent mecànic de la calor en ergs.

Valgui la relació: $d\mathcal{C} = Anc_v dT$ com a definició de calor específica però segons una de les fórmules anteriors

$$d\mathcal{C} = \frac{3}{2} KNn dT$$

i per tant

$$c_v = \frac{3}{2} \frac{KN}{A} = \frac{3}{2} \frac{R}{A}$$

Com que $\frac{R}{A} = 2$, $c_v = 3$.

Recordant que, segons pot demostrarse, en tot gas mo-

noatòmic, $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$, resulta que $c_p =$ calor específic molecular a pressió constant, es 5.

Anem ara a veure com se pot determinar l'element de probabilitat σ . Per això suposem un gas monoatòmic que es liquidi a una temperatura molt pròxima al zero absolut, per exemple, l'argon. Considerem un sistema constituït per les fases líquid i vapor saturat i suposant que aquest se comporta com un gas monoatòmic, busquem la diferència d'entropies del vapor i del líquid. Anomenant aquestes respectivament per S_g i S_l , i per Q la calor de vaporització a la temperatura T del sistema, tindrem

$$S_g - S_l = \frac{Q}{T}.$$

El principi de Nernst ens autoritza a suposar que S_l és zero ja que T es molt a la vora del zero absolut. Queda doncs,

$$S_g = \frac{Q}{T}$$

Donada la petitesa de T , podem posar

$$Q = n \left[r_0 + \left(\frac{\delta r}{\delta T} \right)_0 T \right]$$

en què n representa el nombre de molècules-grams que conté el vapor, i r_0 la calor molecular de vaporització 0° (constant). La variació $\left(\frac{\delta r}{\delta T} \right)_0$ d'aquest amb la temperatura serà evidentment igual a la calor específic molecular a pressió constant. Recordant que $c_p = c_v \frac{5}{3} = \frac{5}{2} R$, tindrem

$$Q = n \left(r_0 + \frac{5}{2} RT \right)$$

d'on

$$S_g = \frac{n \left(r_o + \frac{5}{2} RT \right)}{T}$$

Si en la expressió trobada avans per a l'Entropia, posem la V i la \bar{U} en funció de p i T i substituïm el resultat en aquesta última obtindrem una relació que ens permetrà calcular g determinant experimentalment les altres quantitats que hi intervenen. Els resultats obtinguts en tots els gasos experimentats són que g és constant i igual a h^3 essent h la constant de Planck que veurem en la teoria de la radiació. Segons això, l'element de probabilitat és proporcional a N . Observis que s'ha pogut arribar a aquest resultat gràcies al principi de Nernst.

NOTA I.ª

Determinació del màxim de

$$S = (KNl.N - \Sigma f \sigma l.(f\sigma))$$

amb les condicions $\mathcal{C} = \frac{m}{2} \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma$ i $N = \Sigma f\sigma$.

Aplicant el mètode de Lagrange, tindrem

$$\begin{aligned} \delta S = 0, \dots \Sigma [\sigma \delta l.(f\sigma) + \sigma \delta f] = 0 \dots \Sigma \delta f [l.(f\sigma) + 1] = 0. \\ \delta \Sigma f\sigma = 0, \dots \Sigma \sigma \delta f = 0 \dots \Sigma \delta f = 0 \\ \delta \mathcal{C} = 0, \dots \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) \sigma \delta f = 0. \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) \delta f = 0. \end{aligned}$$

Sumant les tres últimes després de multiplicar la segona per α i la tercera per β i igualant a zero els coeficients de δf , tindrem

$$l.(f\sigma) + 1 + \alpha + \beta(x'^2 + y'^2 + z'^2) = 0$$

Fent $1 + \alpha = -l.(a\sigma)$, resulta

$$l.\left(\frac{f}{a}\right) + \beta(x'^2 + y'^2 + z'^2) = 0$$

d'on

$$= ae^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)}$$

NOTA 2.ª

Càlcul de $I_1 = \int \int \int_0^\infty e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$,

Passant a coordenades polars, amb $x'^2 + y'^2 + z'^2 = v^2$ resulta:

$$I_1 = 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta v^2} v^2 dv.$$

Fent $\beta v^2 = z$, tindrem

$$I_1 = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{3}{2}}} \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{3}{2}-1} dz = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{3}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{\frac{3}{2}}$$

NOTA 3.^a

Càlcul de $I_z = \int \int \int_0^\infty (x'^2 + y'^2 + z'^2) e^{-\beta(x'^2 + y'^2 + z'^2)} dx' dy' dz'$

Passant també a coordenades polars, tenim

$$I_2 = 4\pi \int_0^\infty e^{-\beta v^2} v^4 dv.$$

Fent $\beta v^2 = z$, resulta

$$I_2 = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{5}{2}}} \int_0^\infty e^{-z} z^{\frac{5}{2}-1} dz = \frac{2\pi}{\beta^{\frac{5}{2}}} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \frac{\pi^{\frac{3}{2}}}{\beta^{\frac{5}{2}}}.$$

NOTA 4.ª

Càlcul de l'expressió

$$S = K [Nl \cdot N - \Sigma f\sigma l \cdot (f\sigma)]$$

Es té evidentment:

$$S = K [Nl \cdot N - \Sigma f\sigma (l \cdot f + l \cdot \sigma)] = K [Nl \cdot N - \Sigma f\sigma l \cdot f + \Sigma f\sigma l \cdot \sigma]$$

$$S = K [Nl \cdot N - \Sigma f\sigma l \cdot f - Nl \cdot \sigma] = K \left[Nl \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) - \Sigma f\sigma l \cdot f \right]$$

$$S = K \left[Nl \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) - \Sigma f\sigma [l \cdot a - \beta (x'^2 + y'^2 + z'^2)] \right]$$

$$S = K \left[Nl \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) - l \cdot a \cdot N + \beta \Sigma (x'^2 + y'^2 + z'^2) f\sigma \right]$$

$$S = K \left[Nl \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) - Nl \cdot a + \beta \frac{2\mathcal{C}}{m} \right] = K \left[Nl \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) - Nl \cdot \frac{N}{v} \left(\frac{3N}{4\pi m \mathcal{C}} \right) + \frac{3}{2} N \right]$$

$$S = KN \left[l \cdot \left(\frac{N}{\sigma} \right) + l \cdot v + \frac{3}{2} l \cdot \mathcal{C} + l \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{5}{2}} \right] \right]$$

$$S = KN \left[l \cdot v + \frac{3}{2} l \cdot \mathcal{C} + l \cdot \left[\left(\frac{4}{3} \pi m e \right)^{\frac{3}{2}} N^{-\frac{5}{2}} \left(\frac{N}{\sigma} \right) \right] \right]$$

CONFERENCIA III

TEORÍA DE LA RADIACIÓN DE PLANCK

(8) (9) (11) (12)

A. INTRODUCCIÓN DE LA HIPÓTESIS DE LOS CUANTAS

1. Al hablar de *radiación* s'ha d'entendre la propagació d'energia radiada en qualsevol de les formes conegudes, calorífica, elèctrica o lluminosa. El fenomen de la radiació s'admet universalment que és de naturalesa electro-magnètica, de manera que les teories de la mateixa o han de ésser les admeses i usuals del Electromagnetisme o han de ésser teories noves que comprenen a aquelles en una o altre forma. En la teoria de Planck, que anem a estudiar, s'admet la teoria de Maxwell complementada per la nova hipòtesi dels *quanta* d'energia.

Segons el teorema de Kirchhoff, l'estudi de la radiació d'un còs qualsevol es pot reduir al de la del còs *negre* (*). Sabem també que la radiació que omple un recinte impermeable, suposada en un estat inicial qualsevol, acaba per arribar a un estat d'equilibri en que té tots els caràcters de la radiació corresponent al còs negre. Per aquest motiu és que, per a buscar la llei de la radiació, se suposa un recinte impermeable ple de radiació en *estat d'equilibri*, o sigui en *l'estat més probable*.

2. La llei de la radiació quedarà establerta quan coneixem la relació que lliga la densitat de l'energia corres-

(*) Vegi's per exemple, a més de la Bibliografia corresponent a la radiació, qualsevol tractat de Física o d'Óptica. Vg. els de Bouasse, Chwolson, Wood, etc.

ponent a les radiacions de freqüència determinada amb aquesta i la temperatura. A això s'arriba establint una serie de relacions encadenades sobre les quals anem a donar una idea general.

a) Suposem un recinte impermeable ple de radiació en estat d'equilibri i en un punt qualsevol un reactiu d'aquesta, un electrón, per exemple. Sota l'acció del camp electro-magnètic de la radiació, l'electron oscilarà establintse un equilibri entre l'energía que emet i la que reb. Les oscilacions s'anirien esmortint si el recinte no fos impermeable, però en la nostra hipòtesi el camp electro-magnètic de la radiació, reacciona sobre l'electrón forçant-lo a vibrar indefinidament. La teoria electro-magnètica de Maxwell ens permet determinar la densitat d'energía del camp per les freqüències compresas entre ν i $\nu + d\nu$, la qual designarem per $u_\nu d\nu$. Per altra part podrem calcular l'energía mitjana U de l'electrón.

Las dues energías estarán lligades per una relació de la forma

$$U = f(u_\nu)$$

b) *Consideració previa.*—Suposem un còs molt gran que irradia calor, p.e. un gran dipòsit ple d'aigua calenta. Evidentment que, en un instant donat, hem de suposar una certa entropia a aquest còs, la qual haurà d'augmentar a mida que va transformant-se cedint calor. Aquest còs suposantlo isolat, pert molta calor sense variar apenas la temperatura, ja que'l suposem molt gran, i l'entropia, en lloc d'augmentar, disminuirá. Això ens diu que hem d'atribuir entropia a la radiació que'l còs emet a fi que la suma pugui ésser més gran que l'entropia primitiva del còs.

Considerem ara un recinte impermeable ple solament de radiació en l'estat de la del còs negre. Aquesta radia-

ció que omple el recinte tindrà una energia total u constant i una certa entropia s que haurà de ser màxima per correspondre al estat més probable. D'aquesta condició deduirem una relació entre s_ν i u_ν , suposant que $s_\nu d\nu$ representa l'entropia de les radiacions de freqüència compresa entre ν i $\nu + d\nu$.

S'introduirà la noció de *temperatura* definida per

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T} \quad (*)$$

c) Tornem a considerar el sistema radiació i electró vibrant en equilibri en el que l'electró tindrà també certa entropia S . Suposant l'estat de radiació del còs negre, l'entropia total haurà de ser màxima, i deduirem així una relació entre l'entropia S del electró i la $s_\nu d\nu$ de la radiació

$$S = \psi(s_\nu)$$

d) *Hipòtesi de Planck*. — Aquest físic eminent suposa que l'energia de l'electró no varia d'una manera continua sinó que ho fa per quantitats finites anomenades quanta i que depenen únicament de la freqüència pròpia de l'electró. Així, doncs, en un instant donat, l'energia del resonador és un múltiple enter del quanta corresponent a ell. Feta aquesta hipòtesi considerem un nombre molt gran d'electrons de la mateixa freqüència i distribuïm entre ells, segons les lleis de l'atzar, l'energia total que'ls correspon, suposant-la constituïda per quanta. Així trobarem una relació entre l'entropia de tots els electrons i la seva energia total; després fàcilment obtindrem la relació que lliga l'energia mitjana d'un electró amb la seva entropia. D'aquesta manera haurem obtingut quatre equacions en-

(*) Vegi's que es la definició que varem donar en el cas d'un gas monoatòmic.

tre les quantitats U , u_v , s_v , S i T ; podem expressar doncs, cada una d'elles en funció de T , i per tant, u_v en funció de T que és ço que'ns proposem.

B. DESENROTLLAMENT DE LA TEORÍA (*)

I. Detallem ara la manera d'establir cada una de les relacions anteriors.

a) Suposem l'electrón situat a l'origen de coordenades i vibrant segons la direcció de l'eix de les x . Les forces que actuaràn sobre d'ell seràn una de naturalesa elàstica, altre serà l'esmortiment i per fi l'acció elèctrica del camp electro-magnètic de la radiació. Suposant

m = massa de l'electrón
 e = càrrega elèctrica de id. (unitats electroestàtiques)
 ν_0 = freqüència propia de id.
 ν = » de l'acció del camp
 ρ = coeficient d'esmortiment
 $2\pi\nu_0 = n_0$ i $2\pi\nu = n$

aquestes forces seràn respectivament

$$-mn_0^2x, -2\rho m \frac{dx}{dt} \quad \text{i} \quad -exe^{int} \quad (**)$$

i l'equació diferencial del moviment de l'electrón serà

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\rho \frac{dx}{dt} + n_0^2x = -\frac{ea}{m} e^{int}$$

Mitjançant el teorema de Pointing, es pot calcular ρ que val $\rho = \frac{e^2 n_0^2}{3mc^3}$ representant c la velocitat de la llum.

(*) Vegi's Sommerfeld: *Taschenbuch für Mathematiker und Physiker*, Leipzig, 1913.

(**) La e de e^{int} és la base dels logaritmes neperians i la i és $\sqrt{-1}$.

Integrem l'equació anterior. Una solució particular és, evidentment, $x = be^{int}$ essent $b = -\frac{ea}{m} \frac{I}{n_0^2 - n^2 + 2in\rho}$.

La solució general de l'equació incompleta

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\rho \frac{dx}{dt} + n_0^2 x = 0$$

és

$$x = e^{-\rho t} (A \cos n_0 t + B \sin n_0 t)$$

i per tant la solució general serà

$$x = e^{-\rho t} (A \cos n_0 t + B \sin n_0 t) + be^{int}.$$

Podem suposar que el temps que fa que vibra l'electrón és suficient gran perquè el primer terme (que correspon a un moviment periòdic amb esmortiment) sigui despreciable, i ens queda

$$x = be^{int}.$$

Mes la b es pot escriure així

$$b = -\frac{ea}{m} \frac{n_0^2 - n^2 - 2in\rho}{(n_0^2 - n^2)^2 + (2n\rho)^2}$$

i suposant

$$\mathcal{D} = (n_0^2 - n^2)^2 + (2n\rho)^2 \quad \text{i} \quad \text{tg} \alpha = \frac{2n\rho}{n_0^2 - n^2}$$

resulta

$$x = \frac{e}{m} \frac{ae^{i(nt - \alpha)}}{\mathcal{D}} ;$$

o bé, prescindint de la part imaginària,

$$x = -\frac{ea}{m\mathcal{D}} \cos (nt - \alpha)$$

equació definitiva del moviment de l'electrón.

Les energies cinètica i potencial d'aquest moviment, seràn, respectivament

$$\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 \quad \text{i} \quad \frac{m}{2} (n_0 x)^2$$

L'energia total en un instant donat, serà, doncs

$$\frac{e^2}{2m} \frac{a^2 n^2}{\mathcal{V}_0} \text{sen}^2(nt - \alpha) + \frac{e^2}{2m} \frac{a^2 n_0^2}{\mathcal{V}_0^2} \text{cos}^2(nt - \alpha)$$

i l'energia mitjana

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{2m} \frac{a^2 n^2}{\mathcal{V}_0^2} \cdot \frac{n}{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{sen}^2(nt - \alpha) dt + \frac{e^2}{2m} \frac{a^2 n_0^2}{\mathcal{V}_0^2} \cdot \frac{n}{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{cos}^2(nt - \alpha) dt = \\ = \frac{e^2}{4m} \frac{a^2}{\mathcal{V}_0^2} (n^2 + n_0^2). \end{aligned}$$

Això serà l'energia mitjana de l'electrón baix l'acció solament de les radiacions de freqüència ν . Mes com que la radiació que omple el recinte és complexa, les diferents radiacions contribuirán a l'energia de l'electrón amb la seva amplitud i freqüència.

Fent $a^2 = a_\nu^2 d\nu =$ suma de quadrats de les amplituds de les vibracions de freqüència compresa entre ν i $\nu + d\nu$, substituint i integrant per a totes les freqüències tindrem:

$$\text{Energia mitjana de l'electrón} = \bar{U} = \frac{e^2}{4m} \int_0^\infty \frac{a_\nu^2}{\mathcal{V}_0^2} (n^2 + n_0^2) d\nu.$$

Designant per \bar{a}_ν^2 un valor mitjà de a_ν^2 , en que ν és molt poc diferent de ν_0 , tindrem

$$\bar{U} = \frac{e^2}{4m} \bar{a}_\nu^2 \int_0^\infty \frac{n^2 + n_0^2}{\mathcal{V}_0^2} d\nu.$$

d'on (*)

$$\bar{U} = \frac{e^2 \bar{a}_v^2}{16\pi\rho}$$

Designem, segons s'ha dit, per $u_\nu d\nu$, la densitat d'energia de la radiació per a les freqüències compreses entre ν i $\nu + d\nu$ i calculem-la ab ajuda de la teoria electro-magnètica de Maxwell. Tenint en compte que el camp de la radiació és isòtrop, els quadrats dels valors eficaços de les tres components elèctriques o magnètiques valdràn $\frac{a_\nu^2 d\nu}{2}$ i tindrem

$$u_\nu d\nu = \frac{1}{8\pi} \cdot 6 \frac{a_\nu^2 d\nu}{2} = \frac{3}{8\pi} a_\nu^2 d\nu$$

o bé

$$u_\nu = \frac{3}{8\pi} a_\nu^2$$

Dels valors de \bar{U} i u_ν , deduim, tenint en compte la expressió de ρ ,

$$U = \frac{c^3}{8\pi\nu_0^2} u_\nu.$$

que és una de les relacions que buscàvem.

b) Suposem que el recinte ple tan sols de radiació té un volum V . Donat que és impermeable per a la radiació, la seva energia total u és invariable i vindrà expressada per

$$u = V \int_0^\infty u_\nu d\nu.$$

(*) Vegi's la nota al final de la Conferencia.

A la vegada l'entropia s de tota la radiació serà evidentment igual a la suma d'entropies de les radiacions de diferent freqüència i podrem escriure

$$s = V \int_0^{\infty} s_{\nu} d\nu$$

representant $s_{\nu} d\nu$ l'entropia de la unitat de volum de les radiacions de freqüència compresa entre ν i $\nu + d\nu$.

Estant la radiació en l'estat més probable, la seva entropia haurà de ser màxima a igualtat d'energia total. Expressem això i tindrem

$$\delta s = 0 \text{ ó bé } \int_0^{\infty} \delta s_{\nu} d\nu = 0 \text{ i també } \int_0^{\infty} \frac{\delta s_{\nu}}{\delta u_{\nu}} \delta u_{\nu} d\nu = 0$$

amb la condició $\int_0^{\infty} \delta u_{\nu} d\nu = 0$

Multipliquem aquesta per un factor indeterminat $-\frac{1}{T}$ i sumem les dues igualtats; resulta

$$\int \left(\frac{\delta s_{\nu}}{\delta u_{\nu}} - \frac{1}{T} \right) \delta u_{\nu} d\nu = 0$$

I, com aquesta té que ésser zero, calsevol que sigui δu_{ν} ,

$$\frac{\delta s_{\nu}}{\delta u_{\nu}} = \frac{1}{T}$$

Per a veure la significació física de $\frac{1}{T}$, donem a tota la radiació una certa quantitat de calor; augmentarà la seva energia i variarà l'entropia i tindrem

$$ds = V \int \frac{\delta s_{\nu}}{\delta u_{\nu}} du_{\nu} d\nu = \frac{1}{T} d \left[V \int u_{\nu} d\nu \right]$$

d'on

$$\frac{ds}{du} = \frac{1}{T}$$

Es a dir que entre les variacions de l'entropia i energia de tota la radiació hi ha la mateixa relació que entre les corresponents a radiacions de freqüència compresa entre ν i $\nu + d\nu$. Vol dir que la T quant la radiació és en l'estat corresponent al còs negre, és una constant per a totes les freqüències; en direm temperatura de la radiació i la suposarem definida per la relació anterior.

c) Considerem el recinte ple de radiació i l'electrón vibrant.

L'entropia total serà la suma de les entropies de la radiació s i de l'electrón S , és a dir que

$$\text{Entropia total} = S + s \quad \text{essent } s = V \int_0^{\infty} s_{\nu} d\nu.$$

L'energia total, que serà constant, serà també la suma d'energies U de l'electrón i u de la radiació, o sigui

$$\text{Energia total} = U + u \quad \text{essent } u = V \int_0^{\infty} u_{\nu} d\nu.$$

Suposant electrón i radiació en equilibri, l'entropia total haurà de ésser màxima. Tindrem, doncs,

$$\delta S + V \int \delta s_{\nu} d\nu = 0 \quad \text{amb la condició} \quad \delta U + V \int \delta u_{\nu} d\nu = 0.$$

Practicament, sols tindran influencia sobre l'electrón les radiacions de freqüència molt pròxima a la seva.

Segons això, les integrals anteriors podran reduirse a un sol element i tindrem

$$\delta S + V \delta s_{\nu} d\nu = 0, \quad \delta U + V \delta u_{\nu} d\nu = 0$$

d'on

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial s_v}{\partial u_v} = \frac{1}{T}$$

la qual cosa ens diu que la temperatura de l'electrón és la mateixa que la de la radiació. També resulta

$$\frac{\partial S}{\partial s_v} = \frac{\partial U}{\partial u_v}$$

o sigui que entre S i s_v , hi ha la mateixa relació que entre U i u_v .

d) Tenim electrón i radiació amb equilibri i anem a buscar una relació entre l'entropia i l'energia d'aquell.

Aquí es aon s'introdueix la noció dels quanta.

Anem a calcular l'energia mitjana d'un ressonador. Per això, suposem sa vibració influenciada per la serie de les radiacions monocromàtiques. En diversos moments tindrà diferents valors que suposarem que obeeixen a les lleis de l'atzar. Si dintre d'un temps molt gran, prenem la mitjana de tots aquests valors, tindrem l'energia mitjana que's demana. Mes arribar a efectuar aquest càlcul sembla difícil. El suposarem equivalent a aquest altre. En lloc d'un ressonador, imaginem un gran nombre de ressonadors iguals. L'energia corresponent a cada un d'ells, suposarem que representa l'energia d'aquell antic ressonador únic *en un determinat moment*. Es a dir, les energies successives d'aquell ressonador únic seràn energies simultànies en un gran nombre de ressonadors. Distribuïrem entre aquests una determinada energia segons la llei de l'atzar, buscarem la distribució més probable i en calcularem la mitjana.

Considerem, doncs, un nombre molt gran N de res-

sonadors de la mateixa freqüència i distribuïm l'energia U entre ells segons les lleis de l'atzar, suposant l'energia de naturalesa discreta, es a dir formada per parts indivisibles ϵ que són els quanta de Planck.

Suposem que hi hagi

N_0 electrons als que correspongui una quantitat d'energia . 0ϵ	
N_1	1ϵ
N_2	2ϵ
.....	
N_n	$n\epsilon$

Repetint aquí el raonament fet pel cas dels gasos mono-atòmics, la probabilitat d'aquesta distribució resulta ésser

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! \dots N_n! \dots}$$

i l'entropia

$$S_N = K \ln W$$

verificant-se

$$\sum N_n = N \quad \text{i} \quad U_N = \sum N_n n\epsilon$$

Aplicant la fórmula de Stirling i simplificant, com en el cas del gas monoatòmic, s'obté

$$S_N = K (N \ln N - \sum N_n \ln N_n)$$

Com que's tracta de la distribució més probable, S_N ha de ésser màxima i per tant, s'ha de verificar

$$\delta \ln W = -\sum (\delta N_n \ln N_n + \delta N_n) = -\sum (\ln N_n + 1) \delta N_n = 0$$

amb les condicions

$$\sum \delta N_n = 0 \quad \text{i} \quad \sum \delta N_n n\epsilon = 0$$

Multiplicant aquestes dugues igualtats últimes res-

pectivament per λ i μ , i sumant, resulta com a condició de màxim de S

$$-(\lambda + l.N_n) + \lambda + \mu.n\varepsilon = 0$$

d'on

$$N_n = e^{\lambda - \lambda} e^{\mu.n\varepsilon}$$

Substituint a el valor de S_N resulta

$$S_N = KNl.N - K(\lambda - \lambda)N - K\mu U_N$$

D'aquí deduem

$$\frac{dS_N}{dU_N} = -K\mu$$

i segons l'apartat c , tenim

$$-K\mu = \frac{1}{T}$$

Per altra part, de $N = \sum N_n$ es dedueix

$$N = e^{\lambda - \lambda} \sum e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}$$

d'on

$$\lambda - \lambda = l.N - l.\sum e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}}$$

Tenim, doncs, determinades les constants μ i λ i substituïntles al valor de S_N resulta:

$$S_N = KNl.\sum_0^{\infty} e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} + \frac{U_N}{T}$$

$\frac{S_N}{N}$ i $\frac{U_N}{N}$ representaràn, respectivament, l'entropia i energia mitjanes d'un electrón, de manera que tindrem, definitivament,

$$S = Kl.\sum e^{-\frac{n\varepsilon}{kT}} + \frac{U}{T}$$

Amb aquesta relació queden trobades les quatre relacions fonamentals.

El valor de U_N serà

$$U_N = e^{\lambda-1} \sum n \epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}$$

o bé

$$U_N = N \frac{\sum n \epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}}{\sum e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}}$$

d'on

$$U = \frac{\sum n \epsilon e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}}{\sum e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}} = \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{KT}} - 1} \quad (*)$$

I segons el valor de U deduit en l'apartat a,

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{\epsilon}{e^{\frac{\epsilon}{KT}} - 1}$$

i aquesta és la llei que's buscava.

La K és la constant de probabilitat, la mateixa dels gasos monoatòmics i que val $\frac{R}{N}$ essent R la constant dels gasos i N la constant d'Avogadro. Respecte a la ϵ , la llei de Wien que expressa que el màxim de intensitat correspon a una freqüència ν i temperatura T , tals que $\frac{T}{\nu} = \text{constant}$, exigeix que

$$K = h\nu$$

(*) L'anomenat principi de equirepartició, segons el qual a cada grau de llibertat correspon l'energia KT , haguera conduït a $U = NKT$. Però la llei de radiació que d'això es dedueix no ve confirmada per la experimentació ni dona un valor finit per a les radiacions de indefinidament petita llargada de ona. Per tant, el principi de equirepartició no es verifica. Aqueix és el gran mèrit de Planck d'haver portat a demostrar la necessitat de modificar aquell principi. Vegi's (4) (6).

de manera que la llei definitiva de la radiació vindrà donada per

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

La constant h s'anomena constant de Planck i la experimentació dona

$$h = 6.55 \times 10^{-27} \text{ ergs-segon.}$$

2. La teoria que hem exposat és conforme amb els resultats experimentals. Es també la única teoria coneguda per la que succeeix això. No obstant, greus objeccions s'oposen a la hipòtesi de la variació discontinua de l'energia. En efecte, es comprèn difícilment com un oscil·lador, sota l'acció continua de la radiació, absorbeix energia per quantitats finites. Per eliminar aquesta dificultat, el mateix Planck ha modificat la teoria anterior suposant l'absorció d'energia per un electró com un procés continu, de manera que la seva energia no és necessàriament un múltiple enter del quanta corresponent; en canvi, l'emissió sí que's fa per quantitats finites o quantes. La llei de radiació a què condueix aquesta nova hipòtesi és la mateixa que hem trobat abans.

NOTA

Càlcul de $U = \frac{e^2 a v^2}{4m} \int_0^\infty \frac{n^2 + n_0^2}{\mathfrak{U}^2} dv.$

$$\int_0^\infty \frac{n^2 + n_0^2}{\mathfrak{U}^2} dv = \int_0^\infty \frac{n^2 + n_0^2}{(n_0^2 - n^2)^2 + (2n\rho)^2} dv = \int_0^\infty \frac{\frac{n^2 + n_0^2}{(n_0^2 - n^2)^2}}{1 + \left(\frac{2n\rho}{n_0^2 - n^2}\right)^2} dv.$$

Recordant que $\frac{2n\rho}{n_0^2 - n^2} = \operatorname{tg} \alpha$, tenim $\frac{1}{1 + \left(\frac{2n\rho}{n_0^2 - n^2}\right)^2} = \cos^2 \alpha$,

i $\frac{d\alpha}{\cos^2 \alpha} = \frac{2\rho [n_0^2 - n^2 + 2n^2]}{(n_0^2 - n^2)^2} 2\pi dv = 4\pi\rho \frac{n_0^2 + n^2}{(n_0^2 - n^2)^2} dv.$

Resulta, doncs, $\int_0^\infty \frac{n^2 + n_0^2}{\mathfrak{U}^2} dv = \frac{1}{4\pi\rho} \int_0^\pi d\alpha = \frac{1}{4\rho}$

d'on $U = \frac{e^2 a v^2}{16 m \rho}.$

CONFERENCIA IV

TEORÍA DEL CÒS SÒLID MONOATÒMIC

A. ENERGÍA LLIURE (DEBYE) ⁽¹⁰⁾

1. Recordem que l'energia lliure de Helmholtz en tot sistema ve definida per

$$F=U-TS$$

verificant-se que

$$TdE-dU=d\mathfrak{S}$$

essent \mathfrak{C} el treball exterior.

Si prenem com a variables independents la T i una altra, el volum, p. e, tindrem, suposant el volum constant,

$$\frac{\delta F}{\delta T} dT = \left(\frac{\delta U}{\delta T} - T \frac{\delta S}{\delta T} \right) dT - SdT$$

o bé
$$\frac{\delta F}{\delta T} dT = -d\mathfrak{S}_{(v = \text{const.})} - SdT$$

d'on
$$\frac{\delta F}{\delta T} = -S.$$

Així, coneixent F en funció de T i v , es pot calcular desseguida l'entropia i fins l'energia interna, puix

$$U=F+TS=F-T \frac{\delta F}{\delta T}$$

Suposant ara, una transformació isotèrmica, tindrem

$$\frac{\delta F}{\delta v} dv = \frac{\delta U}{\delta v} dv - T \frac{\delta S}{\delta v} dv = -d\mathfrak{F}_{T=\text{const.}} = -p dv$$

d'on
$$\frac{\delta F}{\delta v} = -p$$

ço que'ns dóna la pressió a què té lloc la transformació. Recordant que, segons la teoria dels quanta, l'entropia d'un electrón és:

$$S = Kl \cdot \sum_0^{\infty} e^{-\frac{n\epsilon}{KT}} + \frac{U}{T}$$

tindrem
$$F = -KTl \cdot \sum e^{-\frac{n\epsilon}{KT}}$$

o bé
$$F = Ktl \cdot \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{KT}} \right)$$

2. Si escalfem un còs sòlid es dilata, explicant-se això amb la hipotesi segons la qual les molècules vibren. Si les vibracions fossin simètriques respecte a la posició d'equilibri, el sòlid no podria augmentar de volum, puix les posicions mitjanes de les molècules foren sempre les mateixes. Això ens diu que en dites vibracions hi ha alguna complicació, p. e. que la força elàstica que actua sobre cada molècula no pot ésser funció senzillament linial de la distancia. Admetem que dita força és funció qualsevol d'aquesta, la suposarem desenrotllable y desenrotllada per la fórmula de Mac-Laurin i pendrem diversos termes, fins a les potències segona o tercera (p. e.). En aquesta suposició, la vibració és dissimètrica i per aquest motiu pot explicar-se perfectament la dilatació dels còssos. Així resulta que l'energia potencial

de la molècula és de la forma $Kx^2 + K'x^3$ quan la força és funció quadràtica de x . Despreciant el terme en x^3 , tenim el moviment harmònic. Ara bé, suposant petita la dissimetria, és fàcil veure que, *pel càlcul de l'energia*, pot pendre's amb molta aproximació sols el terme que correspòn al moviment harmònic.

3. Suposem, ara, amb Debye que el còs sòlid és constituït per un nombre molt gran de ressonadors o electrons del tipus estudiat en la teoria dels quanta, i sigui N aqueix nombre. Suposarem que l'energia potencial d'oscil·lació dels mateixos *pel càlcul de l'energia* sigui funció quadràtica de llurs posicions relatives. Es pot demostrar (*) que en cada oscil·lador la oscil·lació es compòn de la suma de $3N$ oscil·lacions. Introduïrem en lloc de les coordenades relatives dels oscil·ladors, $3N$ noves coordenades que siguin funcions lineals de les antigues, de manera que l'energia potencial i la cinètica puguin expressar-se com a suma de quadrats. Si designem per $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$ aquestes noves coordenades, es tindrà

$$U = K_1 q_1^2 + K_2 q_2^2 + \dots + K_{3N} q_{3N}^2$$

i

$$\mathfrak{E} = q_1'^2 + q_2'^2 + \dots + q_{3N}'^2$$

i les equacions de Lagrange se convertiran en

$$\frac{d^2 q_n}{dt^2} + K_n q_n = 0 \quad n = 1, 2, 3, \dots, 3N.$$

Segons aquestes equacions diferencials cada coordenada té una freqüència pròpia ν_n ($n = 1, 2, 3, \dots, 3N$).

Considerem el sòlid en el zero absolut; els ressonadors estaran tots en la seva posició d'equilibri.

Quan el còs és escalfat, els àtoms se belluguen i co-

(*) Vegi's la nota al final de la Conferència.

mencen a oscil·lar assimètricament al voltant de posicions *variables amb la temperatura* per causa de la qual variabilitat el còs se dilata.

Les freqüències d'aquests moviments vibratoris són funcions de la dilatació Δ del còs.

Al escalfar el còs li comuniquem energia que's troba en els moviments dels àtoms, però en virtut de la dilatació, si la pressió exterior no és nul·la, *executa a l'ensem un treball*. La sola existència de la pressió o tensió exterior, independentment de tota elevació de temperatura, representa ja una certa energia potencial acumulada en el còs. En el zero absolut, quan els àtoms són en repòs, l'existència d'una tensió p que dilata el còs d'una quantitat Δ_0 representa la acumulació d'una quantitat d'energia \mathcal{E}_0 que es pot evaluar de la manera següent. El treball extern necessari per la dilatació Δ_0 és $p \frac{\Delta_0}{2}$ ja que la pressió comença per ésser 0 i acaba per ésser p , per tant podem suposar aproximadament que la variació de volum té lloc a la pressió $\frac{p}{2}$. Introduint el coeficient de compressibilitat a 0° absolut, $\kappa_0 = \frac{\Delta_0}{pV_0}$ essent V_0 el volum inicial, resultarà

$$\mathcal{E}_0 = \frac{\Delta_0^2}{2V_0\kappa_0}$$

Quan el còs es dilata escalfant-se, i és sotmès a la tensió p a la fi de la dilatació Δ , cal tenir compte, al calcular l'energia \mathcal{E} , de les dues energies, la calorífica i la purament mecànica. Quant a aquesta última, val, com ja hem dit,

$$\frac{\Delta^2}{2V_0\kappa_0}$$

Queda la part d'energia purament calorífica deguda a les vibracions, que es pot considerar com la suma de les energies corresponents a cada una de les coordenades oscil·lants calculades segons la teoria dels quanta. Així l'energia lliure corresponent a la coordenada q_n , de freqüència ν_n , serà, tenint present que $\epsilon = h\nu$,

$$F_\nu = KT l. \left(1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

L'energia lliure corresponent al moviment vibratori, serà, doncs,

$$KT \sum_{n=0}^{n=3N} l. \left(1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

en la qual ν_n és funció de Δ , puix ja s'ha quedat que segons la dilatació varien les vibracions atòmiques. L'energia lliure total serà,

$$F = \frac{\Delta^2}{2V_0 \kappa_0} + KT \sum_{n=1}^{n=3N} l. \left(1 - e^{-\frac{h\nu_n}{KT}} \right)$$

Aquesta fórmula es pot simplificar, puix com que N és molt gran, i del càlcul resulta que el nombre de oscil·lacions de freqüència inferior a ν , essent ν_{\max} la corresponent a la freqüència màxima, és $Z = \frac{3N\nu^3}{\nu_{\max}^3}$, el nombre de oscil·lacions de freqüència compresa entre ν i $\nu + d\nu$, serà $dZ = \frac{9N\nu^2}{\nu_{\max}^3} d\nu$ i la Σ anterior es podrà convertir en un integral. Així tindrem

$$F = \frac{\Delta^2}{2\kappa_0 V_0} + \frac{9NKT}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 l. \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{KT}} \right) \nu d.$$

Posem, per simplificar, $\theta_1 = \frac{h\nu_{\max}}{K}$ quantitat homogè-

nia amb una temperatura, i que anomenarem temperatura crítica. Aquesta quantitat depèn essencialment de la energia calorífica o vibratoria per figurar v_{\max} en ella.

Debye relaciona v_{\max} amb Δ per la fórmula empírica

$$\theta_x = \theta_o \left(1 - a \frac{\Delta}{V_o} + \frac{6}{2} \frac{\Delta^2}{V_o^2} \right)$$

en què l'índex o fa referencia al zero absolut. La bondat d'aquesta fórmula no té altra comprovació que l'acord dels fets amb les conseqüències que d'ella poden lògicament deduir-se. Les constants θ_o , a i b són característiques de la substancia.

B. EQUACIONS D'ESTAT

Segons les fórmules aduïdes en començar aquesta conferencia, l'energia interna U serà, posant $\frac{h\nu}{KT} = \xi$, $x = \frac{\theta_x}{T}$,

$$U = \frac{\Delta^2}{2 \kappa_o V_o} + 9NK\theta_x \left\{ \frac{1}{x} l. (1 - e^{-x}) - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 l. (1 - e^{-\xi}) d\xi \right\}$$

Aquesta equació té la forma

$$U = f(\Delta, T)$$

és a dir, és l'equació calòrica d'estat.

El valor de la pressió serà

$$\begin{aligned} p &= -\frac{\delta F}{\delta \Delta} = -\frac{\Delta}{\kappa_o V_o} - 9NK \frac{d\theta_x}{d\Delta} \left\{ \frac{1}{x} l. (1 - e^{-x}) - \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{x^4} \int_0^x \xi^2 l. (1 - e^{-\xi}) d\xi \right\} \\ &= -\frac{\Delta}{\kappa_o V_o} + \frac{1}{V_o} \left(a - b \frac{\Delta}{V_o} \right) 9NK\theta_o \left(\frac{T}{\theta_x} \right)^4 \int_0^{\frac{\theta_x}{T}} \frac{\xi^3 d\xi}{e\xi - 1} \end{aligned}$$

Aquesta és la equació ordinària d'estat,

Escrivint $\frac{\theta^0}{T} = x_0$ i desenrotllant U i p segones potencies de $\frac{\Delta}{V_0}$, es troba

$$\begin{aligned}
 U = & \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + 9NKTa \frac{\Delta}{V_0} \left\{ \frac{3}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\} \\
 & + 9NKT \frac{\Delta^2}{V_0^2} \left\{ \frac{V_0}{18 x_0 NKT} - \frac{a^2}{2} \frac{x_0^2 e^{x_0}}{(e^{x_0} - 1)^2} - \frac{3a^2 - b}{2} \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{12a^2 - 3b}{2} \frac{1}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right. \\
 & \quad \left. pV_0 = a \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \right. \\
 & \left. - \frac{\Delta}{V_0} \left\{ \frac{V_0}{x_0} - (4a^2 - b) \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} + a^2 9NKT \frac{x_0}{e^{x_0} - 1} \right\} \right.
 \end{aligned}$$

Suposem que el còs es dilata a la pressió atmosfèrica. En aquest cas, $p=0$ i la última equació dóna la dilatació en funció de la temperatura. En primera aproximació per a temperatures baixes, més senzillament,

$$\frac{\Delta}{V_0} = a \frac{x_0}{V_0} \frac{9NKT}{x_0^3} \int_0^{x_0} \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} \quad a x_0 = \frac{U_0}{V_0}.$$

Aquesta fórmula confirma la llei de Grüneisen: *el coeficient de dilatació, $\left(\frac{d\Delta}{dT}\right)$, és proporcional a la calor específica $\frac{\delta U}{\delta T}$.*

El valor d'aquesta, és, en general, segons el valor de U,

$$c_v = 3NK \left[\frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right].$$

El valor de N3K és 5,955, representant-lo per c_∞ per correspondre a $T = \infty$, tindrem

$$\frac{c_v}{c_\infty} = \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{3x}{e^x - 1}.$$

Aquesta fórmula indica que *la calor específica de còssos sòlits monoatòmics és una funció universal de x o sigui de $\frac{T}{\theta_r}$* , és a dir, per tots els dits còssos és la mateixa.

Per a temperatures baixes, és a dir, valors grossos de x , és pot substituir x per ∞ en el límit de la integral, la qual desenrotllada en serie i calculada dóna la fórmula

$$\frac{c_v}{c_\infty} = 77,938 \frac{T^3}{\theta_r^3}$$

és a dir, *a temperatures baixes, la calor específica dels còssos sòlits monoatòmics és proporcional al cube de la temperatura absoluta*. Aquesta llei, fins quantitativament, s'acorda amb els resultats experimentals molt més que les lleis que s'havien donat previament.

El valor de U , per a temperatures baixes és proporcional a la quarta potencia de T .

Si a un còs se li aplica una pressió uniforme en tots sentits p , l'augment de volum és com ja hem dit

$$\Delta = -V_0 \kappa_0 p.$$

Comparant amb el valor trobat de Δ resulta que el moviment calorífic donaria lloc a una pressió dirigida a fora igual a

$$a \frac{U_0}{V_0}.$$

Les fórmules anteriors permeten el càlcul de la compressibilitat a una temperatura qualsevol segons la fórmula

$$\frac{1}{\kappa} = -V \frac{dp}{dV} = -(V_0 + \Delta) \frac{dp}{d\Delta}$$

A molt baixes temperatures, resulta

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{1}{\kappa_0} \frac{3\pi^4}{5} \frac{NK\theta_0}{V_0} (4a^2 - a - b) \frac{T^4}{\theta_0^4}.$$

El factor $4a^2 - a - b$ és positiu, per la qual cosa resulta de la fórmula que la compressibilitat augmenta al créixer la temperatura.

Existeix una relació directa entre θ_x i les constants elàstiques, puix θ_x depèn de $\nu_{\text{màx}}$, i aquest freqüència màxima de l'espectre de les vibracions depèn així mateix de l'elasticitat del còs sòlid, de manera que $\nu_{\text{màx}}$ es pot calcular en funció de la densitat, compressibilitat i constant de Poisson σ (relació de la contracció transversal a l'allargament). Resulta d'això una comprovació de la teoria, ja que els valors de θ_x es poden calcular adés valent-se de la fórmula de les calors específiques substituint-hi els resultats numèrics de c i T que dona la experimentació, adés calculantse a partir dels valors de les constants elàstiques. Els dos valors de θ_x aixís calculats ofereixen realment molta semblança.

NOTA

Sobre l'espectre de les vibracions atòmiques d'un còs sòlid i sobre la densitat de dit espectre

Per resoldre aquest problema, Debye suposa el còs de naturalesa continua, en troba les vibracions propies, que per ésser contínues seràn infinitas i en pren les $3N$ de més baixa freqüència. Realment el procediment és sols aproximat i les fórmules donades en la conferència no es poden considerar vàlides per a altes temperatures en què les ondes engendrades siguin comparables a les distàncies entre dos àtoms. Debye considera no obstant justificat son artifici per l'acord que obté amb la experimentació.

El problema queda referit a un problema d'Elasticitat en el qual no entrarem aquí (*). Sols direm que per fer el càlcul, Debye suposa el còs esfèric amb les condicions límits de ésser nuls els moviments en la superfície. Les equacions ordinaries de l'elasticitat dinàmica en el cas de moviments periòdics porten a equacions a derivades parcials respecte les coordenades que han de ésser resoltes tenint en compte les condicions als límits, les quals determinen les freqüències de l'espectre de vibracions propies, com en una corda vibrant.

Un cop trobat l'espectre, o siguin les diverses freqüències, defineix Debye el grau de llibertat com la meitat del nombre de constants que son necessaries per a definir un estat determinat d'oscil·lació en què les freqüències siguin totes inferiors a un cert límit. Aquest és el número que resulta proporcional a ν^3 .

(*) Vegi's Debye *Annalen der Physik*, 1909, volum 30 i 1912, volum 39.

TAULA DE CONSTANTS ATÒMIQUES

Valor de la constant de Avogadro o nombre d'àtoms continguts en la molècula-gram (16 gr. d'oxigen, 18 gr. d'aigua, etc.).

- a) Dedit del moviment brownià, $68,5 \times 10^{22}$.
- b) Dedit de la teoria de la difusió de Einstein, 69×10^{22} .
- c) Dedit de observacions de opalescència en el veinatge de punt crític, 75×10^{22} .

Altres mesures a Radioactivitat, Radiació i Electricitat porten a valors del mateix ordre. Els més exactes són els deduits de mesures radioactives i del estudi del moviment directe de partícules materials carregades de un número sencer d'electrons, les quals porten a valors més petits que'ls anteriors compresos entre 57 a 65×10^{22} .

Massa d'un àtom de hidrogen $1,64 \times 10^{-24}$ gr.

(La de una molècula de qualsevol substància s'obté multiplicant el número anterior pel pes molecular.)

Diàmetre molecular.

Ehlem	33×10^{-9} cm.
Argon	25
Clor	19
Heli	17
Aire	28
Oxigen	26
Nitrogen	28
Aigua	21

Velocitats mitjanes de les molècules.

Per l'aire	485 m. per segon
» l'àcid carbònic	392
» l'oxigen	461
» l'hidrogen	1843
» l'èter	302
» l'aigua	614

Camí lliure entre dos cops (a 0° i 760 mm. de pressió).

Per l'aire	95 $\mu\mu$ (millonèssimes de mm.)
» l'àcid carbònic	66
» l'oxigen	102
» l'hidrogen	180
» l'aigua	65

Distància entre dos plans successius $d(100)$ de molècules en el cas de la sal $CINa$ $2,80 \times 10^{-8}$ cm.

Els planos 110 i 111 disten respectivament $\sqrt{2}$ i $\frac{\sqrt{3}}{2}$ vegades més.

Quantum elemental d'electricitat:

$$\begin{aligned} e &= 1,59 \times 10^{-19} \text{ coulombs} \\ &= 4,77 \times 10^{-10} \text{ unitats electrostàtiques C. G. S.} \\ &= 1,59 \times 10^{-20} \text{ » electromagnètiques »} \end{aligned}$$

Càrrega transmesa per equivalent 96540 coulombs.

Relació de la càrrega elèctrica a la massa material: $\frac{e}{m_0}$:

Raigs α 5×10^8 unitats E. M., C. G. S. (Es casi la mitat del valor que correspon al transport d'electricitat positiva per l'hidrogen electrolític.)
 Raigs β $1,75 \times 10^7$ unitats E. M., C. G. S. (Reduït a la velocitat zero.)
 Raigs catòdics. $1,75 \times 10^7$ unitats E. M., C. G. S. (Reduït, es a dir per raigs lents.)

Càrrega elèctrica.

Raigs α $3,0 \times 10^{-10}$ (Casi el doble de quantum).
 Raigs β $1,59 \times 10^{-20}$ (El quantum).
 Raigs catòdics $1,59 \times 10^{-20}$

En els raigs β o catòdics la dependència entre $\frac{e}{m}$ i la velocitat $v = \varphi \times 3 \times 10^{10}$ cm., seg. és

$$\frac{e}{m} = \frac{e}{m_0} \sqrt{1 - \varphi^2}$$

m_0 correspon a $\varphi = 0$.

Nombre de partícules α emeses per 1 gr. de radi pur: 34×10^{10} .

Magnetó gram $1123,5$ unitats C. G. S.!

Magnetó gram elemental o magnetó $16,4 \times 10^{-22}$ C. G. S.

Nombre de magnetons de l'àtom de ferro: 1.

» » » » » níquel: 3.

Constant de Boltzmann $K = 1,47 \times 10^{-16}$ erg.

Constant de Planck $h = 6,55 \times 10^{-27}$ erg-segón.

(Paschen i Gerlach admeten el valor $7,10 \times 10^{-27}$ per a la constant de Planck).

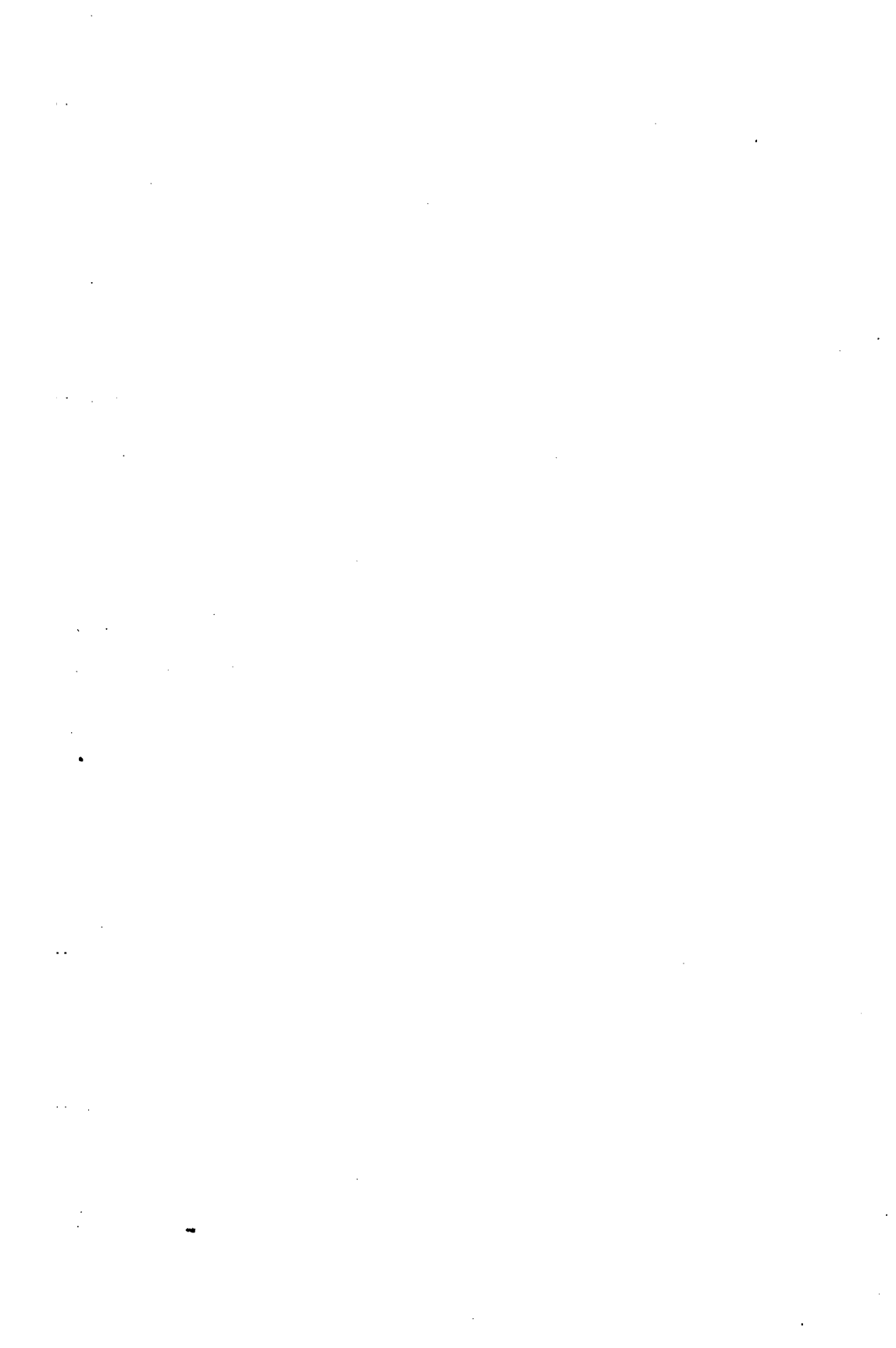
BIBLIOGRAFÍA

LLIBRES

- 1 DALTON. — *Grundlagen der Atomtheorie; Ostwalds Klassiker*, Leipzig, 1889.
- 2 NERNST. — *Traité de Chimie Générale*, Paris, 1911.
- 3 BOLTZMANN. — *Vorlesungen über Gastheorie*, Leipzig, 1896 i 1898.
- 4 JEANS. — *The dynamical Theory of gases*, Cambridge, 1904.
- 5 BOLTZMANN i NABL. — *Kinetische Theorie der Materie: Enciclopedia Teubner*, tomo V₁, Leipzig, 1907.
- 6 GIBBS. — *Elementary principles in Statistical Mechanics*, New-York, 1902.
- 7 EHRENFEST, (C. i T.) — *Begriffliche Grundlagen der Statistischen Auffassung in der Mechanik: Enciclopedia Teubner*, tomo IV₂, Leipzig, 1912.
- 8 PLANCK. — *Vorlesungen über Wärmestrahlung*, Leipzig, 1913.
- 9 MAX PLANCK. — *Acht Vorlesungen über Theoretische Physik*, Leipzig, 1910.
- 10 PLANCK, DEBYE, NERNST, SMOLUCHOWSKY, SOMMERFELD, LORENTZ. — *Vorträge über die Kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität*, Leipzig, 1914.
- 11 JELLISSEK. — *Physikalische Chemie der Gasreaktionen*, Leipzig, 1913.
- 12 SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE. — *Les idées modernes sur la constitution de la matière*, Paris, 1913.
- 13 LORENTZ. — *Gesammelte Abhandlungen*, Leipzig, 1907.
- 14 BRAGG. — *X Rays and Crystal Structure*, Londres, 1915.

FE D'ERRADES

Pàg.	Ratlla	Diu	Ha de dir
19	16	E	S
46	11	u	u _v
53	7	av	a _v
57	7	E	S
57	8	ĉ	š
59	21	š	ĉ
59	23	q ⁿ	q _n
62	5	6	b
67	17	Ehlem	Hidrògen
68	8	965'40	96540
69	21	Jellissek	Jellinek



INSTITUT
D'ESTUDIS
CATALANS



PALAU DE LA
DIPUTACIO
BARCELONA

PUBLICACIONS DE L'INSTITUT DE CIENCIES

ARXIU DE L'INSTITUT DE CIENCIES.

Any I. — Fascicle I.	4 ptes.
» » II.	4 »
» » III.	4 »
» II.— » I.	4 »
» » II.	4 »
» » III.	4 »
» III.— » I.	4 »
» » II.	4 »
» » III.	4 »

FLORA DE CATALUNYA, per J. CADEVALL i A. SALLENT.

Fascicle I.	5 ptes.
» II.	5 »
» III.	5 »
» IV.	5 »
» V.	5 »

TREBALLS DE LA SOCIETAT DE BIOLOGÍA, publicats sota la direcció de A. PI SUÑER.

Volum I, 1913.	10 ptes.
» II, 1914.	10 »

FAUNA DE CATALUNYA. Col·lecció de monografies publicades sota la direcció de J. M.ª BOFILL I PICHOT.

Fauna malacològica de Catalunya.

Fascicle I.	3 ptes.
» II.	2 »
» III.	1 »

COL·LECCIÓ DE CURSOS DE FÍSICA I MATEMÀTICA. Dirigida per E. TERRADAS

I. Els elements discrets de la matèria i la radiació.

Conferències per E. TERRADAS, recollides per J. PÓLIT..	3 ptes.
---	---------

Tallers d'Arts Gràfiques d'Henrich i Companyia. Carrer de Còrcega, 348. Barcelona.
