



**SISFA**  
**(Società Italiana degli Storici della Fisica e dell'Astronomia)**

Campogalliani, Paolo

L'EVOLUZIONE DELL'IPOTESI DELL'"ELEMENTARGEBIET" NELLA TEORIA DI PLANCK 1906--1913

**Introduzione**

Già in alcuni scritti precedenti[265] seguendo una linea argomentativa non diversa, si è sostenuta la tesi riguardante la necessità di affrontare il percorso teorico di Planck sulla radiazione termica, tra il 1900, data della celebre comunicazione in cui fa la sua comparsa l'elemento di energia  $\epsilon = h\nu$ , e il 1906, data in cui vede la luce la prima edizione della Vorlesungen, avendo proceduto prima a ridurre almeno in parte, l'eccessiva attenzione riservata dalla storiografia tradizionale al problema continuità - discontinuità dell'energia del risonatore.

Così si può far luogo allora all'opportunità di cimentarsi con un diverso approccio maggiormente attento all'evoluzione della concezione inerente all'irreversibilità nell'opera del fisico tedesco; seguendo questa traccia è possibile individuare, nella costruzione teorica di Planck, il progressivo graduale emergere di alcuni diversi aspetti del mondo quantistico.

Aspetti tra loro interconnessi ovviamente, come gli elementi di energia, le regioni elementari dello spazio delle fasi, l'indeterminazione dello stato microscopico, ma che tuttavia è conveniente tenere distinti e non semplicemente per ragioni di comodo. Ci sono infatti alcuni elementi di diversità concettuale, con cui il mondo quantistico ancora sommerso, fa affiorare queste problematiche realtà, e c'è, non meno importante, la diversità dei loro tracciati nel contesto della scoperta.

In quest'occasione si cercherà di mettere in evidenza come la suddivisione dello spazio delle fasi in regioni elementari (Elementargebiete) di valore  $h$ , comparsa per il solo risonatore per la prima volta nelle Vorlesungen del 1906, diventa nel secondo decennio, più precisamente dal 1911, data del primo congresso Solvay, l'asse portante dell'evoluzione teorica del fisico tedesco. E' allora infatti che inizia quel processo di generalizzazione sempre più intimamente collegato al teorema di Nernst, e coerentemente inserito in un approccio prevalentemente statistico allo sconosciuto mondo quantistico, per cui la regione elementare dello spazio delle fasi, la discontinuità nella probabilità, costituirà l'unica base sicura e universale per quantizzare sistemi fisici del tutto generali, quindi anche sistemi aperiodici a molti gradi di libertà.

E' attraverso questo percorso che Planck giungerà alla fine alla costituzione di un vero e proprio principio, quello che detta la strutturazione dello spazio delle fasi in cellette quantistiche: il passo restante successivo, quindi, è la ricerca di elaborare una teoria in grado di esplicitare questa strutturazione nei diversi casi concreti. Sembra spontaneo, a questo punto, sollevare l'interrogativo circa la coerenza nel continuare a considerare questo percorso teorico alla stregua degli altri sforzi compiuti dai fisici negli stessi anni per giungere alla più generale formulazione delle condizioni di quantizzazione per le variabili dinamiche dei sistemi a molti gradi di libertà. E legittimo allora risulta prospettare il sospetto di non omogeneità, di difformità di questa costruzione che sembra mostrarsi sostanzialmente altra rispetto a quel complesso comunemente denotato come "old quantum theory".

Nel seguito si procederà ad illustrare, per quanto schematicamente, le tappe salienti di questo processo di generalizzazione dell'ipotesi della celletta dello spazio delle fasi, processo attuato grazie anche all'interpretazione cinetica fornita al teorema di Nernst dall'opera di alcuni fisici, dopo la rielaborazione termodinamica operata sullo stesso da Planck.

**La comparsa dell'ipotesi quantistica della celletta**

Come si è detto, nella prima edizione delle Vorlesungen del 1906 (SS150)[266], compare, per la prima volta nella storia della fisica, la suddivisione dello spazio delle fasi in cellette di dimensione  $h$ : si tratta del piano delle fasi del risonatore suddiviso in anelli ellittici di area  $h$ .

Se si considera l'energia  $U$  del risonatore data dall'espressione

$$U = \frac{1}{2} K f^2 + \frac{1}{2} \frac{g^2}{L}$$

$f, g$  variabili canoniche coniugate,

$K, L$  costanti del sistema,

la relazione di conservazione dell'energia  $U = \text{cost.}$ , è rappresentata nel piano  $(f, g)$  da una curva ellittica di area

$$\pi \sqrt{\frac{2U}{K}} \cdot \sqrt{2UL} = 2\pi U \sqrt{\frac{L}{K}} = \frac{U}{\nu}$$

In proposito Planck afferma:

"Se noi assumiamo che l'intero piano delle fasi sia diviso da un gran numero di queste ellissi in regioni separate tali che le

superfici ad anello racchiuse da due successive ellissi siano eguali tra loro in modo che sia  $\frac{\Delta U}{\nu} = \text{cost}$  allora noi otteniamo un metodo di determinazione di quelle sezioni di energia  $\Delta U$  che corrispondono ad un uguale valore di probabilità e che possiamo quindi chiamare elementi di energia. Se denotiamo la grandezza di un elemento di energia  $\Delta U$  con  $[\epsilon]$ , e se poniamo la

costante della precedente equazione uguale ad  $h$ , allora arriveremo esattamente all'equazione di prima ( $[\epsilon] = h[\nu]$ ) senza aver fatto uso della legge di spostamento di Wien. Nello stesso tempo il quanto elementare d'azione  $h$  presenta un nuovo significato poiché esso fornisce l'area del dominio elementare del piano delle fasi del risonatore, indipendentemente dalla frequenza"[267]

E' qui che vede la luce il senso fisico del quanto d'azione, Wirkungsquantum, ed è qui che si colloca l'origine di un vero e proprio principio che porterà, nell'arco di pochi anni, ad assumere la necessità di strutturare lo spazio delle fasi attraverso la suddivisione in domini elementari per qualsiasi sistema fisico.

Se inizialmente si tratta infatti di un assunto limitato alla teoria della radiazione di corpo nero, poi gradualmente questo si evolve, in ciò sospinto dalle nuove acquisizioni della termodinamica (teorema di Nernst e terzo principio), sino ad assumere i connotati di un assunto idoneo a "quantizzare" ogni sistema fisico.

E' opportuno ricordare che nelle stesse Vorlesungen, alcuni paragrafi prima (SS139), nella trattazione dei gas, Planck introduce il dominio elementare,  $d[\sigma] = dx dy dz d[x] d[\eta] d[\zeta]$  (rispettivamente coordinate e componenti della velocità della molecola), per effettuare la conta delle complessioni; ma in questo caso, come è naturale, non sussiste alcuna restrizione ad imporre un valore definito elementare (nonostante la presenza del termine Elementargebiet) essendo  $d[\sigma]$  semplicemente un volumetto piccolo di dimensioni arbitrarie.

Sono qui connesse le due funzioni solo apparentemente contraddittorie del principio del disordine elementare: da un lato l'esclusione della microdefinizione di stato sia meccanico che elettrodinamico, l'introduzione dello stato - regione in luogo dello stato--punto, la comparsa della celletta elementare per il risonatore, d'altro lato le ipotesi della radiazione naturale e del caos molecolare in esso contenute, che assicurano l'univocità dei processi termodinamici.

Tuttavia la collocazione del dominio elementare nelle due distinte condizioni teoriche, quella del risonatore nella cavità di radiazione e quella del gas di molecole, risulta profondamente diversa. La celletta elementare del piano delle fasi del risonatore si colloca infatti in contrasto con il principio classico di equipartizione e si affianca al principio di Boltzmann da solo insufficiente per calcolare l'entropia del risonatore. Commenta Planck in proposito:

*"Infatti la validità di questo teorema [dell'equipartizione], richiede l'assunzione che la distribuzione su tutti gli stati possibili con una data energia totale, sia ergodica o, detto in breve, che la probabilità che lo stato del sistema si trovi in una celletta di dimensioni definite, sia proporzionale al volume di questa cella indipendentemente da quanto piccola questa sia stata scelta.*

*Questa ipotesi tuttavia non è soddisfatta nel caso della radiazione di corpo nero: poiché le regioni elementari, le celle, non possono essere scelte arbitrariamente piccole essendo il loro volume finito e determinato dal valore del quanto d'azione"*[268] Nei SSSS 139 e seguenti, Planck svolge delle considerazioni che meritano attenzione, in relazione alla successiva evoluzione del ruolo del dominio elementare nel caso dei gas. La grandezza  $W$  (Wahrscheinlichkeit) probabilità termodinamica, relativa allo stato di un gas risulta ovviamente così espressa:

$$W = \frac{N!}{\Pi(f_{\sigma})!}$$

$N$  numero di molecole;

$\Pi$  prodotto;

$f$  funzione di distribuzione;

$\sigma$  volumetto.

Consequentemente l'entropia sarà espressa dalla

$$S = k \log N! - k \sum \log(f_{\sigma})! + const$$

che, ricorrendo alla formula di approssimazione di Stirling, diventa:

$$S = k \log N! - k \sum f_{\sigma} [\log(f_{\sigma}) - 1] + const$$

Sostituendo la sommatoria con un'integrazione, si ottiene:

$$S = const - k \int f \log f_{\sigma}$$

dove nella costante ridefinita, sono confluiti i termini costanti della precedente.

Nel caso dei gas, l'Elementargebiet, il volumetto risulta arbitrario dovendo solo essere sufficientemente grande da contenere parecchie molecole e sufficientemente piccolo da poter ignorare le diverse posizioni delle molecole al suo interno:

*"poiché [la funzione di distribuzione] non dipende dalla particolare collocazione delle molecole all'interno di un singolo dominio elementare"*

Qualche anno più tardi, Planck, stimolato dai lavori sui gas di Sackur e Tetrode, sopprimerà l'arbitrarietà nella dimensione di  $d[\sigma]$ , collegando il teorema di Nernst all'estensione dell'ipotesi quantistica del dominio elementare per un gas di molecole, attraverso la rigida implicazione tra valore assoluto dell'entropia, valore assoluto della probabilità termodinamica e valore elementare definito della dimensione della celletta.

Merita infine un cenno esplicito la caratterizzazione operata da Planck nella terza lezione del 1909 dal titolo "Teoria atomica della materia" circa la formulazione da conferire all'Elementargebiet per la valutazione della probabilità di stato di un gas:

*"[...] la probabilità cercata sarà proporzionale alla grandezza della regione, cioè proporzionale a  $\int d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3$ . Ma questa espressione non può valere come misura assoluta della probabilità, poiché in generale la sua grandezza varia con il tempo quando ogni punto-stato si muove secondo le equazioni del punto materiale, mentre la probabilità di uno stato che segue necessariamente da un altro, deve essere in ogni caso la stessa"*[269].

Di qui la necessità di ricorrere alle variabili canonicamente coniugate conformi alla formulazione hamiltoniana del problema del moto; il volumetto, il dominio elementare dello spazio delle fasi, risulta ora invariante nel tempo ed espresso dalla

$$\int d\varphi_1 d\varphi_2 d\varphi_3 d\psi_1 d\psi_2 d\psi_3$$

$\varphi_i$ : variabili di posizione di una molecola;  
 $\psi_i$ : momenti coniugati  $i = 1, 2, 3$ .

### Il teorema di Nernst e la celletta nella trattazione dei gas: Sackur

Nella terza edizione delle Lezioni di Termodinamica[270], già dalla lettura della breve prefazione del novembre 1910, si può cogliere l'estrema importanza attribuita da Planck al nuovo teorema del calore, il teorema di Nernst: da un lato la termodinamica risulta arricchita di un principio dalle conseguenze imprevedibili, d'altro lato è in gioco una indubbia rilevanza per il dominio atomico tuttavia ancora da chiarire.

Ad una riformulazione ed esplicitazione di carattere termodinamico del teorema sono dedicate le pagine finali, precisamente il sesto capitolo della quarta parte dal titolo "*Valore assoluto dell'entropia - Teorema di Nernst*". In questo capitolo, tra gli altri, si possono leggere i seguenti enunciati "*Allo zero della temperatura assoluta l'entropia di tutti corpi chimicamente omogenei solidi o liquidi possiede il valore zero*" (SS 282).;

"*Il calore specifico e il coefficiente di dilatazione di tutti i corpi solidi o liquidi tendono entrambi a zero quando la temperatura decresce indefinitamente*" (SS 292).

A brevissima distanza di tempo, compare il primo lavoro di Sackur[271] sulla ricerca di una fondazione cinetica del teorema di Nernst poiché, fino ad ora, "*il teorema stesso è da considerarsi empirico*".

In questo, i due principi della termodinamica non possono essere di ausilio, poiché il teorema asserisce contenuti compatibili con essi ma non conseguenza di essi. L'obiettivo che si prefigge l'autore è di dimostrare che il teorema di Nernst è conseguenza necessaria da un lato della teoria di Einstein dei calori specifici, d'altro lato del principio di Boltzmann che asserisce la relazione tra probabilità ed entropia.

Nell'ottobre dello stesso anno 1911, compare un secondo lavoro[272] in cui, per la prima volta, viene stabilita una connessione tra l'enunciato del teorema di Nernst e la non arbitrarietà dell'Elementargebiet, del volumetto elementare, nella trattazione di un gas perfetto. Infatti l'espressione dell'entropia di un gas perfetto monoatomico può essere così espressa:

$$S = CV \ln T + R \ln v + S_1,$$

dove  $S_1$ , detta costante entropica, risulta data dalla:

$$S_1 = R \left[ \frac{3}{2} + \ln \left( \frac{2\pi R}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{\sigma} \right]$$

$M$  peso molecolare

$d[\sigma] = dx dy dz d[xi] d[eta] d[zeta]$ .

(espressioni analoghe valgono per i gas poliatomici).

Il teorema di Nernst, permettendo la determinazione di  $S_1$  attraverso misure sperimentali, conduce conseguentemente alla determinazione dell'Elementargebiet  $\sigma$ . In proposito commenta l'autore:

"*Lo spazio a sei dimensioni  $x, y, z, [xi], [eta], [zeta]$  le cui coordinate fissano univocamente lo stato di una singola molecola in ogni istante di tempo, non può venir considerato divisibile a piacere, ma in certo qual modo, possiede una struttura atomistica. I domini elementari  $\sigma$  eguali tra di loro, [...], devono possedere un valore definito per ogni singolo gas [...]. Ad analoghe conclusioni, come è noto, è giunto Planck nella trattazione statistica dell'entropia di radiazione*".

Prosegue poi poco più oltre:

"*Mettiamo insieme i risultati propri del modo di vedere della teoria cinetica e ne emerge che l'entropia di una mole di gas è sempre espressa tramite il volume, la temperatura, inoltre dal numero dei gradi di libertà, dal peso molecolare e da una grandezza  $\sigma$  che possiede un valore definito per ogni gas, valore temporaneamente non deducibile dalla teoria. Sussiste ora la possibilità di supporre che questo dominio elementare  $\sigma$ , almeno per gas di ugual numero di atomi per molecola, sia una costante universale. Possiamo verificare questa ipotesi se usiamo il valore numerico della costante chimica calcolata da Nernst*"

### Verso un principio di strutturazione dello spazio delle fasi: Planck

Nell'evoluzione della costruzione teorica di Planck, l'anno 1911 risulta di importanza cruciale. C'è la relazione al primo Congresso Solvay del novembre di quell'anno, e c'è, ancora più determinante, l'articolata riflessione svolta nella conferenza, pronunciata il 16 Dicembre alla Società di Chimica Tedesca, in cui assume chiara fisionomia l'enunciazione di un vero e proprio principio di quantizzazione destinato a diventare di carattere generale: quello della strutturazione dello spazio delle fasi in cellette, in domini elementari, come diretta espressione del quanto d'azione. Nel secondo paragrafo della relazione al Congresso Solvay[273] sono riportate alcune puntualizzazioni illuminanti circa la sua interpretazione della comparsa dell'ipotesi quantistica:

"*La probabilità di una grandezza variabile con continuità, si può trovare solo in quanto si risale a domini elementari tra loro indipendenti di eguale probabilità. [...] Nella dinamica classica, per la determinazione dei domini elementari di probabilità, si fa uso del teorema che asserisce che le probabilità di due stati fisici, che conseguono necessariamente l'uno dall'altro, sono eguali*

*[...] allora, per il teorema di Liouville, la regione  $\iint dq dp = h$ , considerata in un istante qualsiasi a piacere, risulta invariante nel corso del tempo, a condizione che  $q$  e  $p$  varino con il tempo in conformità alle equazioni di Hamilton. [...] Da ciò consegue che il dominio elementare di probabilità è infinitamente piccolo, del valore  $dq dp$ ."*

Questo aspetto della fisica statistica classica, come rileva Planck, conduce tuttavia, nella ricerca della distribuzione spettrale di corpo nero, alla formula di Jeans; di qui la necessità di ricorrere ad una nuova ipotesi:

"*La nuova ipotesi allora deve essere diretta a questo, di introdurre certe limitazioni di principio per quanto riguarda i valori permessi delle variabili  $q$  e  $p$  cioè che queste grandezze siano assunte variabili solo per salti, oppure che queste siano pensate in parte come saldamente unite fra di loro.*

*Da entrambe ne consegue questo, di ridurre il numero di domini elementari di eguale probabilità mutuamente indipendenti e questo obiettivo può essere raggiunto se l'estensione di ciascun dominio elementare risulta ingrandita. L'ipotesi del quanto elementare d'azione realizza questo passo, in quanto presuppone che la dimensione del dominio elementare di probabilità sia non più infinitamente piccola, ma finita:*

$$\iint d\varphi d\rho = h$$

La grandezza  $h$ , il quanto elementare d'azione, è una costante universale delle dimensioni di un'energia per un tempo".

Nel settimo paragrafo conclusivo della relazione, il fisico tedesco esprime il punto centrale della sua concezione inerente alla fisica quantistica:

*"Prima di tutto bisogna attenersi a questo, per mia opinione almeno, che l'ipotesi quantistica non è un'ipotesi sull'energia ma un'ipotesi sull'azione. L'elemento primario dell'ipotesi è la dimensione del dominio elementare di probabilità, il quanto d'azione. L'energia, o il quanto di luce,  $h[\nu]$  è dedotto da questo e possiede significato soltanto per fenomeni periodici, per i quali esiste una frequenza definita  $[\nu]$ . Non può esserci alcun dubbio che, in quanto all'ipotesi quantistica in generale si addice un senso più profondo, il quanto d'azione  $h$  deve possedere un significato fondamentale anche per processi non periodici e non stazionari"*.

Nel dibattito seguito alla relazione, Poincaré pone l'interrogativo su come trattare quantisticamente, ad esempio, un oscillatore a tre gradi di libertà. A questo Planck risponde testualmente: *"Non è ancora data alcuna ipotesi per più gradi di libertà. Tuttavia non riengo affatto impossibile formularne una"*.

Il mese successivo, nella conferenza alla Società di Chimica tedesca[274] sicuramente stimolato dai lavori di Sackur, Planck indica la traccia di un percorso verso una futura soluzione. La generalizzazione dell'ipotesi quantistica per sistemi a molti gradi di libertà sarà possibile basandosi sulla interconnessione tra quanto stabilito dal teorema di Nernst e la dimensione non arbitrariamente piccola dei domini elementari di probabilità nello spazio delle fasi. La riflessione si svolge su di un piano di completa generalità, attraverso una parte puramente termodinamica cui fa seguito una seconda impegnata in una visuale atomistica del problema. Se l'indeterminazione in valore assoluto dell'energia interna trova una soluzione nel principio di relatività che permette di determinare il valore dell'energia a riposo di un corpo, l'indeterminazione in valore assoluto dell'entropia trova una risposta nel teorema di Nernst che asserisce che *"l'entropia di una sostanza condensata (cioè solida o liquida) e chimicamente omogenea, è nulla allo zero della temperatura assoluta"*. Si deve tuttavia ricercare dove situare il *"significato profondo del teorema di Nernst"*: e questo si colloca nella prospettiva *"chimico--fisica, atomistica"* che permette di portare alla luce *"regolarità e relazioni che la termodinamica pura assolutamente non tocca"*. Esiste un senso atomistico del secondo principio che si colloca nel significato microscopico dell'entropia stabilito dalla relazione probabilistica di Boltzmann: *"questa relazione semplice tra l'entropia e la probabilità, ammesso che abbia una portata generale, contiene evidentemente l'esplicitazione completa del secondo principio ottenuta dalla visuale atomistica"*.

C'è una linea deduttiva, esposta esplicitamente da Planck, così sintetizzabile: l'arbitrarietà nella dimensione degli intervallini di energia per la conta delle complessioni, comporta una indeterminazione nella valutazione della probabilità termodinamica che si ritrova nella costante additiva dell'entropia. La termodinamica classica lascia indeterminata la costante additiva nell'espressione dell'entropia e conseguentemente lascia indeterminate le regioni elementari di probabilità. Il teorema di Nernst stabilisce il valore della costante additiva; conseguentemente *"il contenuto fisico del teorema di Nernst, nella sua espressione assolutamente generale, è la seguente: le regioni elementari di probabilità non sono più arbitrarie nella loro piccolezza, ma possiedono un valore perfettamente determinato e, in molti casi, direttamente stabilito"*

E questo è anche il contenuto dell'ipotesi quantistica nella sua più completa generalità: l'esistenza di regioni elementari di probabilità. *"Problema straordinariamente difficile"* invece è ricercare l'origine fisico-chimica dovuta alla dinamica microscopica di queste discontinuità nella probabilità.

Si tratta infatti di ricercare il substrato dinamico di un'ipotesi di carattere statistico: *"Nelle leggi elementari che regolano le forze atomiche esistono implicitamente certe discontinuità che hanno come conseguenza le regioni discontinue di probabilità. Quanto alla natura di queste discontinuità, al presente non è possibile dire nulla: si deve rimarcare in modo particolare che la struttura in quanti non è legata immediatamente all'energia, ma alla probabilità"*

Una problematica, quella dinamica, assolutamente prematura dalla quale Planck si tiene strategicamente lontano convinto della necessità di esplorare questo nuovo mondo fisico tramite l'approccio statistico. Sulla stessa linea teorica si colloca la seconda edizione delle Vorlesungen in cui, già nella prefazione scritta nel novembre 1912, si coglie l'importanza basilare attribuita al teorema di Nernst come elemento di giustificazione della necessità di quantizzazione del mondo microscopico:

*"[...] si è aggiunto un ulteriore fondato supporto all'ipotesi dei quanti, il teorema del calore che è stato nel frattempo enunciato da Nernst e che sembra dimostrare al di là di ogni dubbio il fatto che, non solo i processi di radiazione, ma anche i processi molecolari si svolgono in conformità a certi quanti elementari di valore finito e definito. Infatti l'ipotesi dei quanti così come il teorema del calore di Nernst si possono ricondurre alla semplice affermazione che la probabilità termodinamica di uno stato fisico è un numero intero definito oppure, ciò che lo stesso, che l'entropia di uno stato ha un valore positivo definito che al minimo diventa zero [...]. Al presente considero questa proposizione come la vera quintessenza dell'ipotesi dei quanti"*.

Quintessenza quindi di carattere statistico, poiché la nuova dinamica sottostante all'ipotesi quantistica risulta del tutto sconosciuta. Questo viene asserito con emblematica e risoluta strategia programmatica di ricerca, alludendo alla seconda teoria di radiazione termica presentata nel volume, in cui la legalità dell'oscillatore risulta intrinsecamente sconosciuta:

*"Così, mentre la nuova edizione di questo volume non pretende di portare la teoria di radiazione ad una condizione soddisfacente sotto tutti gli aspetti, questo limite non sarà di importanza decisiva nel giudicare la teoria. Poiché colui che fa dipendere il suo atteggiamento nei confronti dell'ipotesi quantistica dal fatto che il significato del quanto d'azione per i processi fisici elementari risulti chiaro in ogni aspetto o possa essere illustrato da qualche semplice modello dinamico, fraintende, io penso, il carattere e il significato dell'ipotesi dei quanti. È impossibile esprimere un principio autenticamente nuovo per mezzo di un modello che segue vecchie leggi"*.

Da un confronto con la prima edizione, ad una semplice ispezione dell'indice, è subito riscontrabile l'evoluzione del percorso teorico: l'ipotesi quantistica ora compare prima (nella parte terza intitolata *"Entropia e probabilità"*, al primo capitolo *"Definizioni fondamentali e leggi"*) svincolandosi così dal carattere particolare legato allo spettro di distribuzione di corpo nero. La linea espositiva non differisce sostanzialmente da quella seguita nella conferenza del 1911: in contrasto con la termodinamica classica e con la relazione probabilistica come era presentata da Boltzmann, viene ora assegnato un valore assoluto all'entropia, in conseguenza un valore assoluto alla probabilità termodinamica e quindi un valore definito alle regioni elementari dello spazio delle fasi:

*"Che questa quantità definita e finita esista è una proprietà caratteristica della teoria che stiamo sviluppando, in contrasto con quella di Boltzmann, e costituisce il contenuto della cosiddetta ipotesi dei quanti"*.

L'ipotesi dei quanti per un gas di molecole assume quindi la formulazione:

$$G = \int d\varphi_1 d\varphi_2 \dots d\psi_1 d\psi_2 \dots$$

dove  $\varphi_i$  e  $\psi_i$  sono le coordinate e gli impulsi generalizzati di una molecola. Il valore di  $G$  non è ancora ritenuto universale, potendo dipendere dalla natura del sistema; forma e collocazione delle cellette dipendono dai limiti di integrazione e sono anche da determinare caso per caso. Per un gas ideale monoatomico Planck ottiene, in accordo con Sackur,

$$g = (2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{-\frac{a}{kT}}$$

$a$  costante chimica di Nernst

$k$  costante di Boltzmann

$R$  costante universale dei gas.

La suddivisione dello spazio delle fasi in cellette elementari ha assunto così la fisionomia di un principio generale di quantizzazione che stabilisce la strutturazione di questo spazio per qualsiasi sistema fisico. Qualche anno più tardi sarà inserito in una vera e propria teoria in cui il volume elementare risulta definito in modo universale dal quanto d'azione. Una teoria che, anche se condurrà in molti casi a risultati formalmente analoghi a quelli ottenuti in quegli stessi anni dalle condizioni di quantizzazione sulle variabili dinamiche, sembra possedere una intrinseca originalità che la rende non inquadrabile nel contesto della *old quantum theory*, dai cui principi guida risulta strategicamente e costitutivamente diversa.

[265] P. Campogalliani *Planck's Theory (1898--1906) and the birth of quantum Physics*, in C. Garola--A. Rossi (eds) *The foundations of quantum mechanics*, pp. 71--84, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995; *Gli aspetti quantistici nell'opera di Planck, 1900--1913*, Atti del XIV e XV Congresso Nazionale di Storia della Fisica (a cura di A. Rossi) pp. 327--341, Lecce 1995; *La teoria di Planck (1898--1906) e la nascita della fisica quantistica*, *Giornale di Fisica* XXXVII, 3, 1996 pp. 203--228.

[266] M. Planck 1906 *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, Leipzig, Barth in M. Planck *The Theory of heat radiation*, Tomash Publishers AIP (A.A. Needell ed.) 1988.

[267] ibidem SS 150.

[268] Ibidem SS 166.

[269] M. Planck Dritte Vorlesung 30 apr. 1909, *Atomische Theorie der Materie* pp. 40 - 57 in *Acht Vorlesungen über Theoretische Physik* Hirzel, Leipzig 1910.

[270] M. Planck *Leçons de Thermodynamique*, Paris 1913.

[271] O. Sackur *Zur kinetischen Begründung des Nernstschen Wärmethorems*, *Ann. d. Phys.* 34, 1911, pp. 455-468.

[272] O. Sackur *Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase and chemische Probleme*, *Ann. d. Phys.* 36, 1911, pp. 958--980.

[273] M. Planck, 1911 *Die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten* in *Die Theorie der Strahlung and der Quanten* Verhandlungern auf einer von F. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30 October-3 November 1911) A. Eucken, Halle 1914, pp. 77--94.

[274] M. Planck 1911 *Deux Théories thermodynamique* (Théoreme de Nernst et Hypothèses des Quanta). Conference prononcée le 16 Décembre 1911 a la Societé chimique allemande de Berlin in *Leçons de Thermodynamique* cit., pp. 289--308.