

Da Galilei a Clausius

note storiche sulle teorie cinetiche dei gas

Fabiano Minni

Sommario

Dopo una breve introduzione si ricorda come nel "Saggiatore" (1623) Galilei abbia inteso il calore come risultato del movimento di corpuscoli. Si passa poi a considerare il modello di D. Bernoulli (1738), tramite il quale viene data una giustificazione alla legge di Boyle-Mariotte e si ipotizza la proporzionalità diretta tra il quadrato della velocità di traslazione delle particelle e la temperatura. La prima teoria cinetica dei gas ben strutturata si deve a Clausius (1857, 1858), che non solo razionalizza ed amplia precedenti formulazioni, anche sulla scorta di riflessioni maturate all'interno delle teorie del calorico, ma introduce nuovi concetti, primo tra tutti quello di libero cammino medio, di fondamentale importanza per i successivi sviluppi della fisica. Da un lato l'incompletezza e dall'altro la concorrenza del paradigma dominante della teoria dei vortici costituirono un ostacolo all'accettazione delle nuove teorie.

La formulazione delle prime ipotesi atomistiche sulla costituzione della materia viene fatta risalire agli antichi filosofi greci (Democrito, Leucippo V secolo a.C.) e si trova esposta in modo esteso nell'opera latina *De Rerum Natura* [1] di Lucrezio (I secolo a.C).

Gli atomi erano immaginati in continuo e caotico movimento; in un passo del *De Rerum Natura* la non osservabilità di tale moto veniva giustificata ricorrendo all'analogia con un gregge che visto da lontano sembra immobile, anche se in realtà le pecore si muovono continuamente.

Le idee atomistiche furono riprese durante il Rinascimento [5] anche a seguito della riscoperta del pensiero greco (G. Galilei, G. Bruno, F. Bacone, P. Gassendi).

In particolare Galilei nella sua opera "Il Saggiatore" [4,6], pubblicata nel 1623, pensava al calore come ad un effetto prodotto sui corpi dallo stato di moto, non osservabile direttamente, di una moltitudine di "corpicelli minimi", che chiamava "ignicoli", "...*mossi con tanta e tanta velocità...*". *"Poiché, dunque, ad eccitare il caldo non basta la presenza de gl'ignicoli, ma ci vuol il loro movimento ancora, quindi pare a me che non fosse se non con gran ragione detto, il moto esser causa di calore..."*.

Compito della scienza diventava quello di ridurre le *qualità secondarie* che si manifestavano nel "*corpo sensitivo*" (sapori, odori, sensazione di calore...) nei termini delle *qualità primarie* che caratterizzano la materia stessa, quali ad esempio lo stato di moto dei corpuscoli.

Al fine di *interrogare la natura* per indagare i fenomeni termici anche in termini quantitativi, Galilei costruì un termoscopio, l'idea fu ripresa all'interno dell'Accademia del Cimento [16] ed i primi termometri furono costruiti ed impiegati attorno al 1650.

Si tentava per la prima volta di andare al di là della pura speculazione filosofica, anche se era ancora insufficiente sia la fase dell'acquisizione di dati, in particolare i termometri non avevano punti fissi e quindi termometri diversi non erano confrontabili tra loro, sia quella dell'elaborazione di teorie in grado di rendere ragione anche quantitativamente di fenomeni noti o di prevederne di nuovi.

Intorno alla prima metà del Seicento fu raccolta ad opera di numerosi ricercatori, tra i quali R.Townley, H.Power, R.Hooke, R.Boyle, una significativa serie di dati sperimentali [2, 4] sulle proprietà dell'aria e venne mostrato, Boyle (1660), Mariotte (1676), che a temperatura costante il prodotto pressione per volume è approssimativamente costante.

Nel 1738 Daniel Bernoulli [3] formulò un modello in cui l'aria era immaginata come un insieme di particelle in continuo movimento.

Bernoulli, forniva, a differenza dei suoi predecessori, una spiegazione dell'origine della pressione e di alcune proprietà elementari dei gas, quali ad esempio la compressibilità, nonché della legge di Boyle - Mariotte.

Si ponevano in tal modo le basi per un approccio scientifico ad una teoria cinetica dei gas.

Secondo il modello in questione le particelle sono sferiche, dotate di massa, "...molto piccole e in moto molto rapido", allo stesso tempo si suppone che siano "infinite di numero", ipotesi questa compatibile a rigore soltanto con particelle puntiformi.

La coesistenza di tali distinti approcci è giustificata dall'esigenza di trattare, nel limite in cui si trascurano le dimensioni delle particelle, l'aria come un mezzo continuo con le caratteristiche dei fluidi elastici.

Il peso dell'aria è considerato trascurabile (condizioni di rarefazione) e le interazioni tra le particelle e tra queste e la superficie del contenitore avvengono solamente mediante urti di tipo elastico.

L'effetto di questi ultimi, sull'unità di superficie e per unità di tempo, è proprio la pressione esercitata dal gas sul contenitore; si assume inoltre, implicitamente, che ogni particella abbia, in modulo, una velocità v approssimativamente uguale al valore medio della velocità sull'insieme delle particelle.

Bernoulli considera poi il gas nel limite di compressibilità a volume nullo, dunque per particelle puntiformi, ed in tale ipotesi riesce ad ottenere una relazione equivalente alla seguente:

$$pV \propto v^2$$

Dove p è la pressione e V il volume del gas, v^2 è la velocità al quadrato delle particelle.

È importante sottolineare come venga posto anche il problema della misura dell'effettivo volume minimo occupato dal gas: "Si tratta di una legge che certo può essere applicata ad aria di densità inferiore a quella normale...È necessario un esperimento per fissare il valore della quantità m ..." (m è direttamente proporzionale al volume minimo occupato ed è quindi correlato alle dimensioni delle particelle).

Dalla legge di Boyle-Mariotte, $pV=k$ con k funzione crescente della sola temperatura, segue inoltre che la temperatura deve essere una funzione crescente di v^2 : "poiché è ben noto che il calore cresce di intensità con il crescere del movimento interno delle particelle, ne segue che ogni aumento nella pressione dell'aria, a cui non corrisponda una variazione di volume, indica un moto più intenso delle sue particelle" [3].

La dipendenza della temperatura da v^2 non poteva essere ulteriormente specificata [16], infatti, il concetto empirico di temperatura assoluta emerge solo agli inizi dell'ottocento, tramite la determinazione sperimentale dell'uguaglianza tra i coefficienti di dilatazione a pressione costante e di elasticità a volume costante e la loro indipendenza dalla natura del gas.

Il modello di Bernoulli, pur nella sua limitata capacità previsionale e nel suo oscillare tra fluidi elastici e particelle di dimensioni finite, rappresenta la prima teoria cinetica dei gas ed è quindi un notevole passo avanti rispetto alle precedenti formulazioni.

Con l'esaurimento e l'abbandono delle teorie del calorico¹, le idee di Bernoulli furono sviluppate in maniera più estesa [2] (John Herapath (1847), J.P.Joule (1848), Waterson (1851), Kroenig (1856)). Le teorie cinetiche presentavano comunque degli elementi di continuità con le teorie del calorico sia per quanto riguarda gli strumenti matematici impiegati (calcolo delle probabilità) sia per quanto riguarda la legittimazione di modelli contenenti anche ipotesi di tipo statistico.

L'impossibilità di osservare empiricamente e di determinare teoricamente le traiettorie di tutte le particelle materiali e di quelle di calorico, che si pensava costituissero un gas, aveva, infatti, condotto nei primi decenni dell'Ottocento (Laplace [10,11], Poisson [12]) alla necessità, all'interno delle teorie del calorico, di introdurre le leggi del calcolo delle probabilità.

Ad esempio Poisson [12, 13] sosteneva che: "Il numero immenso delle molecole agenti e la grande rapidità delle loro vibrazioni rendono questo effetto (si allude alla pressione) regolare ed uniforme entro intervalli di tempo piccoli quanto si vuole, purché di grandezza osservabile" e "Quando un

¹ L'ipotesi caratterizzante tali teorie era che il calore fosse una sostanza fluida, soggetta dunque a conservazione.

Le "teorie del calorico" costituirono una teoria fenomenologica del calore entro la quale si sviluppò una conoscenza più approfondita dei fenomeni termici. Vennero ad esempio formulate le equazioni calorimetriche, furono introdotti i concetti di calore latente e di calore specifico, si approfondì lo studio della conduzione del calore. Appare quindi ingeneroso, oltretutto storicamente infondato, sostenere che il calorico costituì semplicemente un ostacolo allo sviluppo della termodinamica. "La fisica del calorico...cadde poiché seppe progredire a tal punto da far emergere al suo interno problemi che essa stessa non era in grado di risolvere" [2]

corpo, dopo un certo intervallo di tempo, avrà raggiunto l'equilibrio della temperatura, questo equilibrio si manterrà fra tutte le parti del sistema, purché queste parti siano piccole quanto si vuole ma pur sempre tali da contenere numeri elevatissimi di molecole".

E' evidente che considerazioni di tal genere, che potrebbero essere tratte dai primi paragrafi di un moderno trattato di meccanica statistica, sono indipendenti dalla presenza o meno di particelle di calorico, esse costituiscono semplicemente una modalità con cui *guardare* sistemi composti da molte particelle. Sotto questo aspetto si può ragionevolmente parlare di continuità con le successive teorie cinetiche dei gas.

Un approccio di tipo probabilistico comportava poi l'introduzione di ipotesi statistiche per la valutazione dei valori medi delle grandezze fisiche associate alle particelle, a cui seguiva l'interpretazione delle variabili macroscopiche pressione e temperatura nei termini di tali valori medi.

I modelli probabilistici nelle teorie fisiche erano però considerati in modo puramente strumentale, si trattava di supplire a difetti di conoscenza ed impossibilità di fatto², la *verità* era interamente contenuta nei principi della meccanica.

Interessante a riguardo è la posizione di Rankine [15, 4]: *"L'introduzione di una ipotesi nella teoria di una scienza fisica ha come unico scopo quello di dedurre le leggi di una classe di fenomeni da quelle di un'altra classe di fenomeni le cui leggi siano meglio conosciute e, pertanto, di diminuire il numero e la complessità dei principii primi"*. Siccome *"...la meccanica è l'unica scienza fisica completa..."*. Appare di conseguenza legittima una visione di tipo riduzionista e meccanicista, ogni modello introdotto deve fornire una spiegazione in termini meccanici.

Di ogni ipotesi *"non si può dimostrare né la verità né la falsità: essa è semplicemente probabile in proporzione alla classe di fatti con i quali le sue conseguenze sono in accordo"*, vi è una netta distinzione di ruolo con i principii della meccanica e della termodinamica *"...che sono stati stabiliti per mezzo di esperimenti e di dimostrazioni"*.

Seguendo tali cautele metodologiche, Rudolph Clausius [7] formula nel 1857 una teoria cinetica dei gas che riassume, razionalizza ed estende le formulazioni precedenti.

Il modello che Clausius esamina soddisfa le seguenti condizioni [7,4]:

- "1. Lo spazio realmente occupato dalle molecole deve essere un infinitesimo in confronto all'intero spazio occupato dal gas."* .Si tratta di una idealizzazione, le molecole sono immaginate come punti materiali, il che consente di passare alla condizione limite di compressibilità a volume nullo.
- "2. La durata di una collisione, e cioè il tempo necessario affinché si verifichi la variazione che si produce realmente nel moto di una molecola o contro una superficie fissa, deve essere infinitesima rispetto all'intervallo di tempo che è compreso tra due collisioni successive"*. Questa condizione equivale a supporre gli urti come istantanei.
- "3. L'influenza delle forze intermolecolari deve essere infinitesima. Ciò implica due condizioni..."*
La prima è che la somma delle energie potenziali di interazione tra le varie molecole, quando queste sono alle loro distanze medie, deve essere trascurabile rispetto all'energia cinetica totale del gas. La seconda richiede che *"quelle parti della traiettoria che una molecola descrive sotto l'influenza delle forze molecolari, quando queste ultime sono in grado di alterare in modo apprezzabile la direzione o la velocità del movimento di una molecola, siano di lunghezza pressoché nulla in confronto a quei tratti per i quali si può ritenere che l'influenza delle forze in questione sia nulla"*. Le traiettorie delle particelle sono immaginate come delle spezzate e l'energia potenziale di interazione è completamente trascurata.

Clausius ha ben chiaro che *"...tutti i gas conosciuti non sono altro che approssimazioni a un simile stato ideale"*, il modello proposto non deve quindi essere confuso con la realtà.

² una mole di gas è costituita circa da $6 \cdot 10^{23}$ molecole e quindi sarebbe necessario risolvere $1.8 \cdot 10^{24}$ equazioni del moto conoscendo $3.6 \cdot 10^{24}$ condizioni iniziali per le posizioni e velocità delle particelle. Dopo questo immane lavoro occorrerebbe ancora ricavare dalle soluzioni ottenute il valore delle variabili macroscopiche pressione e temperatura !

Indipendentemente dalle questioni di merito, è da apprezzare lo sforzo di chiarire le ipotesi da cui parte la teoria e la conseguente deduzione di proposizioni.

A causa dell'elevato numero di molecole è inoltre impossibile *di fatto* conoscere posizione e velocità di ciascuna di esse e se anche ciò fosse possibile occorrerebbe ancora estrarre informazioni sul comportamento medio al fine di passare alle variabili termodinamiche, in pratica la situazione è *intrattabile* e si rende necessaria l'introduzione di ipotesi di tipo statistico.

Viene anzitutto formulata l'ipotesi che [7,4] *"...in base alle leggi della probabilità...vi siano tante molecole con angoli di riflessione compresi entro intervalli dati...quante sono le molecole i cui angoli di incidenza sono compresi entro gli stessi intervalli, e che nel complesso, le velocità molecolari non siano modificate dalla parete. Il risultato finale, pertanto, non sarà diverso se ipotizziamo che, per ciascuna molecola, l'angolo e la velocità di riflessione sono eguali a quelle di incidenza"*.

Sostanzialmente si assume che gli urti con la parete avvengano con deviazioni casuali da un comportamento di tipo elastico e, visto l'elevato numero di molecole, ci si possa riferire ad una schematizzazione che preveda semplicemente urti elastici.

La complessità dell'interazione con le pareti del contenitore (possibilità di più urti, possibilità di adsorbimento,...) non è affrontata direttamente, ma comunque, a differenza di quanto avviene in molte esposizioni *"manualistiche"* del modello di Clausius, viene parzialmente messa in conto.

Altra ipotesi fondamentale di Clausius è che *"questa velocità media, al fine di mantenere una pressione costante, deve essere scelta in modo tale che, con essa, la vis viva totale delle molecole sia la stessa che si avrebbe tenendo conto delle velocità molecolari reali"*. In altri termini, la velocità v_M (in modulo) da attribuire ad ogni molecola è uguale a $(\langle v^2 \rangle)^{1/2}$; si tratta semplicemente dell'applicazione della definizione di valore medio.

La distribuzione delle velocità deve essere comunque tale da *"...mantenere una pressione costante"* e tale vincolo, coerente con l'evidenza sperimentale, sembra suggerire che *"le molecole hanno una ben definita (anche se non nota) distribuzione delle velocità...con una dispersione relativamente piccola intorno al valore più frequente"* (Paul e Tatiana Ehrenfest [9]).

E' da rilevare l'uso esplicito dell'energia cinetica (*vis viva*) ed il riferimento, contenuto in una nota al testo, che l'autore fa al teorema dell'energia cinetica, la cui prima enunciazione è dovuta a H.von Helmholtz [8].

Nello sviluppo del suo modello Clausius formula inoltre l'ipotesi fondamentale che l'energia totale di una molecola non è composta solo da quella traslazionale, possono esserci infatti moti interni alla molecola tra i quali ripartire l'energia disponibile.

Ciò implica, in particolare, che l'energia cinetica traslazionale non rappresenta l'intera quantità di calore contenuto nel gas e permette di aprire la strada allo studio dei gas poliatomici.

Viene poi precisata la relazione tra pressione e velocità già suggerita da D.Bernoulli e dedotta la proporzionalità tra temperatura assoluta ed energia cinetica media di traslazione: *"...ragion per cui si ha che:*

$$\frac{nm\bar{u}^2}{2} = T \cdot \text{costante}$$

e [...] la vis viva del moto traslatorio è proporzionale alla temperatura assoluta...", dove n è il numero di molecole, \bar{u} è il valore medio della velocità sull'insieme delle particelle, m è la massa di una molecola, T è la temperatura assoluta.

Clausius ottiene per un gas anche la relazione tra calore specifico a pressione costante e a volume costante, introduce un'analisi qualitativa del fenomeno dell'evaporazione, da una formulazione del principio di equipartizione³, calcola le velocità "attese" per le molecole del gas.

Per quanto riguarda quest'ultimo punto, facendo uso degli accurati lavori sperimentali pubblicati da Regnault [2] a partire dal 1840, giunge alla conclusione che, alla temperatura di θ^0 e alla pressione

³ Per una mole di gas ideale il calore specifico a volume costante è il prodotto del numero dei gradi di libertà cinetici per $R/2$, dove R è la costante assoluta dei gas ($R=(8.3143 \pm 0.0012) \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

di un'atmosfera, la velocità media per le molecole di un gas di ossigeno è di 461 m/s, per uno di azoto è di 492 m/s, per uno di idrogeno è di 1884 m/s.

Queste previsioni sembravano tuttavia incompatibili con la relativa lentezza dei processi di diffusione gassosa. Nello stesso anno, 1858, in cui questa obiezione viene formulata da C.H.D. Buys-Ballot⁴, Clausius indica come superare l'ostacolo introducendo il fondamentale concetto di *cammino libero medio* [10].

Ogni molecola viene immaginata come puntiforme e circondata da una *sfera d'azione* di raggio R, la sezione piana massima di tale sfera viene detta *sezione d'urto* e corrisponde alla sezione "vista" trasversalmente da una molecola in un urto di tipo centrale.

Quando i centri di due *sferi d'azione* si avvicinano ad una distanza $d=2R$ allora avviene un urto che deflette le corrispondenti molecole dalle traiettorie originali, il cammino molecolare è a zig zag.

Clausius introduce esplicitamente l'ipotesi che il gas sia distribuito in modo uniforme tra le regioni macroscopiche del volume occupato, in altri termini per il gas si hanno condizioni di omogeneità spaziale.

A questo punto, come ulteriore ipotesi semplificatrice, si assume che la situazione fisica sia ben rappresentata da una "molecola di prova" puntiforme che viaggia in un reticolo cubico i cui vertici sono sfere d'azione.

Lo spazio L percorso in media da una molecola prima di subire una deflessione viene detto *cammino libero medio* e le analisi sviluppate da Clausius mostrano che

$$L \approx \frac{3}{4} \frac{\lambda^3}{R^2}$$

dove λ è la distanza media tra i centri di due molecole.

La relazione ottenuta si presta ad una semplice interpretazione, basta osservare che $(4/3)\lambda^3$ è il *volume di una sfera d'azione* mentre λ^3 è pari a V/N , dove V è il volume del gas e N il numero di molecole che lo compongono.

Ne segue allora che

$$\frac{L}{R} \approx \frac{N/N}{\frac{4}{3}\lambda^3} \approx \frac{\text{Volume del gas}}{\text{Volume occupato dalle sfere d'azione}}$$

Al fine di effettuare almeno una stima di cammini liberi medi corrispondenti a situazioni reali, Clausius considera il caso, coerente con le già citate misure di Regnault (1840), in cui $(L/R)=1000$ e quindi $\lambda=(16.12)R$ e $L=1333 R$.

In questa ipotesi, facendo uso dei metodi del calcolo delle probabilità, ottiene che la probabilità W_1 che una molecola segua, senza subire urti, una traiettoria rettilinea di lunghezza maggiore o uguale ad L è pari a 0.3679.

Se poi si esamina la probabilità W_n relativa a traiettorie di lunghezza maggiore o uguale ad nL , con $n \ll N$, allora il calcolo mostra che W_n è una funzione rapidamente decrescente di n, ad esempio si ha che $W_{10}=0.000045$.

E' da sottolineare come l'atteggiamento di Clausius [14,10] fosse molto prudente rispetto al valore conoscitivo dello schema per il calcolo del cammino libero medio: " *...questa ipotesi... non dovrebbe servire per dare una immagine del mondo reale, ma solo per semplificare i calcoli*", riecheggiano in questo brano le argomentazioni di Rankine citate in precedenza.

Il modello proposto, pur non rappresentando certo "un'immagine del mondo reale", forniva comunque una risposta convincente all'obiezione di C.H.D. Buys-Ballot, anche se mancavano ancora misure sperimentali dirette di cammino libero medio.

I nuovi concetti introdotti, in particolare quello di sezione d'urto e di cammino libero medio, si sono poi dimostrati fondamentali per lo studio delle proprietà dei gas e più in generale dei processi diffusivi e di urto trattati da larga parte della fisica moderna.

⁴ Uno degli argomenti era il seguente "Come può accadere che il fumo del tabacco sospeso in una stanza rimane così a lungo disposto in strati fermi ?" (C.H.D. Buys-Ballot, Annalen der Physik febbraio 1858)

L'introduzione di ipotesi ad hoc, di modelli matematici utili a "salvare" i fenomeni, suscitava comunque non poche perplessità.

Si trattava di posizioni che avevano radici profonde [2], si consideri ad esempio la prefazione del teologo Osiander al *De Revolutionibus* (1543) di Copernico: non esisteva il problema di determinare se le congetture fossero "vere" o "verosimili" esse erano formulate "...soltanto per fondare correttamente i calcoli".

La discussione su quale debba essere la valenza conoscitiva dei modelli in fisica tocca del resto alcune delle questioni fondamentali dell'epistemologia della scienza e le riflessioni suggerite dalle teorie cinetiche dei gas prima e dalla meccanica statistica poi ebbero senza dubbio il merito di approfondire tali problematiche.

Ma le maggiori resistenze nei confronti delle teorie atomistiche derivavano dall'essere in competizione con il modello dei vortici molecolari [14,2], secondo il quale ogni *costituente elementare* della materia è un *vortice* formato da un nucleo circondato da un'atmosfera elastica di particelle in moto.

Il modello dei vortici, che disponeva di un apparato matematico ben strutturato e riconducibile entro gli schemi della meccanica classica [2,], si proponeva programmaticamente di ridurre tutti i fenomeni alla meccanica, rappresentando in tal modo uno schema unificante di maggiore portata rispetto alle teorie cinetiche.

D'altra parte queste ultime stavano faticosamente strutturandosi e lo stesso modello di Clausius, pur rappresentando una razionalizzazione ed un ampliamento rispetto alle precedenti formulazioni, era ancora largamente incompleto.

Molti ,infatti, erano i limiti complessivi della teoria proposta: non veniva stabilita teoricamente l'esistenza e unicità dello stato macroscopico di equilibrio, non era determinata la distribuzione delle velocità delle particelle in condizioni di equilibrio, né dimostrata, sulla base delle leggi della meccanica classica, la stabilità di tale distribuzione e nulla era deducibile circa la modalità di transizione del gas da stati di non equilibrio allo stato di equilibrio.

Rimaneva poi completamente in ombra il formidabile problema di come, sulla scorta di modelli che assumono le equazioni della meccanica, simmetriche rispetto al tempo, sia possibile giustificare l'irreversibilità caratteristica del modello cinetico, nonché quella connessa con il secondo principio della termodinamica.

Vi era infine un problema di compatibilità con le teorie dell'etere [2]: "*se le molecole erano in grado di cedere e assorbire energia- e questa condizione era essenziale per il funzionamento stesso dei modelli probabilistici- come si poteva impedire che tutta questa energia finisse nell'etere che le circondava ?* "

Bibliografia

Utilizzata

- [1] Tito Lucrezio Caro, *De Rerum Natura* , nella traduzione di B.Pinchetti : **La Natura**, BUR, 1976, Milano
- [2] E.Bellone, **Caos e Armonia, Storia della fisica moderna e contemporanea**, UTET libreria, Torino 1990
- [4] E.Bellone, **Le leggi della Termodinamica da Boyle a Boltzmann**, Loescher, Torino 1978
- [5] C.Cercignani, **Ludwig Boltzmann e la Meccanica Statistica**, La Goliardica Pavese, Pavia, 1997

[14] E.Bellone, *I modelli e la concezione del mondo nella fisica moderna da Laplace a Bohr*, Feltrinelli, Milano 1973

[16] E.Segre, *Personaggi e Scoperte nella Fisica Classica*, A.Mondadori, Milano 1983

Suggerita

[3] D.Bernoulli, *Hydrodynamica*, Argentorati, Strassburg 1738

[6] G. Galilei, *Il Saggiatore*, in Ed.Nazionale delle Opere, vol. VI

[7] R.Clausius, *Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen*, in Annalen der Physik, C, 1857

[8] H. von Helmholtz, *Opere*, a cura di V.Cappelletti, Torino, UTET, 1967

[9] Paul e Tatiana Ehrenfest, *Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik*, in Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften, vol IV, Leipzig, Teubner, 1911.

[10] R.Clausius, *Ueber die mittlere Länge der Wege, welche bei Molecularbewegung gasförmigen Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie*, in Annalen der Physik, CV, 1858

[11] P.S. De Laplace, *Théorie analitique des probabilités*, Paris, Courcier, 1812

[12] P.S. De Laplace, *Traité de mécanique céleste*, V, in Oeuvres, Paris, Imprimerie Royale, 1846

[13] S.D. Poisson, *Théorie mathématique de le chaleur*, Paris, Bachelier, 1835

[15] W.J.M.Rankine, *On the reconcentration of the mechanical energy of the universe*, Brit. Ass. Adv. Scien., Section A, Belfast 1852.