ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

ANNO CCCXX

1923

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXXII.

2° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1923

Chimica fisica. — *Sul modo di dimostrare alcune formule combinatorie della teoria dei quanti* [1]. Nota di ARRIGO MAZZUCCHELLI, presentata dal Socio PATERNÒ [2].

Dopo che M. Planck nella 1ª edizione (1906) della sua Wärmestrahlung ebbe accennato al modo di calcolare il numero delle ripartizioni di P quanti fra N oscillatori, P. Ehrenfest e H. Kamerlingh Onnes [3] non giudicaron superfluo darne una nuova dimostrazione. Sarò dunque scusabile io se ne propongo ora un'altra, che mi sembra, dal punto di vista didattico, la più semplice.

Dimostrare, vuol dire ricondurre a principî già conosciuti, e nel caso attuale si dimostrerà risalendo alla formula che dà i coefficienti dei termini del binomio di Newton, la quale può ben presupporsi già nota a chi si accinga a studiare la teoria dei quanti. Ed ecco come.

Indichiamo con la lettera o tutti gli oscillatori, con la q tutti i quanti, e scriviamoli consecutivamente, frammescolati in un ordine qualunque, p. es.:

$$o\ q\ q\ q\ o\ q\ o\ o\ o\ q\ q\ o \ldots \text{ ecc.},$$

convenendo che a ogni oscillatore spettino tutti i quanti che lo susseguono immediatamente, prima di arrivare al simbolo dell'oscillatore successivo: così, secondo lo schema, 4 quanti al primo oscillatore, 1 al secondo, 0 al terzo e quarto, 2 al quinto, ecc. Poi eseguiamo su questa successione tutte le permutazioni possibili: è evidente che avremo così effettuato anche tutte le ripartizioni possibili dei quanti fra gli oscillatori, mentre il numero delle complessioni così ottenuto è evidente che è uguale al coefficiente del termine $(N+1)^{mo}$ dello sviluppo di $(o+q)^{(N+P)}$ (binomio di Newton) cioè $\frac{(N+P)!}{N!\,P!}$.

Peraltro se ci fermassimo qui la dimostrazione non sarebbe esatta, perchè è chiaro che fra le complessioni ce ne sono molte che cominciano per q, e dove quindi (in base alla convenzione stabilita) uno o più quanti non

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Pervenuta all'Accademia il 5 ottobre 1923.

(3) Annalen der Physik, *26*, 1915, (1021).

son assegnati a nessun oscillatore, e dove quindi la energia totale è più o meno inferiore al valore Pq, che invece deve esser costante. Ma la si completa così: mettiamo da parte un oscillatore, ed eseguiamo le combinazioni fra i P quanti e i N—1 oscillatori rimanenti (ottenendo così $\frac{(N+P-1)!}{(N-1)!P!}$ complessioni) e poi a ogni complessione anteponiamo l'oscillatore messo da parte: il numero delle complessioni evidentemente non varia, mentre è eliminata la contradizione con le premesse fisiche. Arriviamo così alla formula giusta.

Questa dimostrazione, che mi è stata suggerita appunto dall'analogia, sopra rilevata, con la formula relativa al binomio di Newton, presenta alcuni caratteri comuni con quella di K. Onnes ed Ehrenfest (nè del resto è possibile far della vera originalità nel calcolo combinatorio); ma mentre questi autori, cui senza dubbio era sfuggita tale analogia, si vedono obbligati a introdurre, nel loro schema, N—1 pareti divisorie fra gli oscillatori, in modo artificioso, « non appena si tenti di render chiaro il comparire di N—1 al denominatore » (come essi notano a pag. 1022, loc. cit.), qui invece apparisce ovvio, dalla semplice considerazione di tutte le possibili complessioni « Newtoniane », che è necessario tener in riserva, e non conteggiare, un oscillatore.

Secondo questo medesimo artifizio (di disporre cioè tutti gli elementi considerati in una serie lineare, che viene poi opportunamente permutata) si può anche dare una dimostrazione facile e intuitiva di un'altra formula del Planck, che ha tanta importanza nel calcolo statistico dell'entropia di un gas: quella cioè che dà tutte le ripartizioni possibili di N molecole fra un certo numero di campi, di cui il primo deve contenere N_1 molecole, il secondo N_2 ecc., essendo indifferente del resto l'ordine delle molecole nell'interno di un campo. Basta infatti, dopo distinte le molecole con tanti simboli diversi, (per es. $a\,b\,c\,d\,e\,f\ldots$) scriver questi in serie lineare ed eseguirvi tutte le permutazioni possibili (cioè che dà N! complessioni) ed ammettere poi che i primi N_1 posti rappresentino il primo campo, i successivi N_2 il secondo, gli altri N_3 il terzo.... secondo lo schema

$$\underbrace{a\,b\,c\,d\ldots}_{N_1}\,|\,\underbrace{g\,h\,k\,l\ldots}_{N_2}\,|\,\underbrace{p\,q\,r\,s\ldots}_{N_3}\,|\ldots$$

e stabilire inoltre che gli elementi contenuti in ogni campo debban considerarsi come costituenti una complessione unica ogni volta che in essi sono presenti i medesimi simboli, qualunque sia l'ordine secondo cui si seguono. È chiaro che le complessioni che in tal modo vengono, caso per caso, a ridursi a una sola sono, ad es., pel primo campo N_1! (e cioè tante quante sono le permutazioni eseguibili su gli elementi in esse contenuti e che noi

veniamo ora a considerare come identiche) [1], talchè per questo fatto il numero originario di complessioni, che era N!, diventa $N_1!$ volte minore, cioè $\frac{N!}{N_1!}$, e lo stesso ripetendosi pel 2°, 3°.... campo, il numero definitivo di complessioni sarà $\frac{N!}{N_1!N_2!N_3!\ldots}$.

Notiamo per incidenza che posto $N_1 + N_2 = N$, e $N_3 = N_4 \ldots$ ecc. $= 0$ si ha un'altra dimostrazione della formula pei coefficienti del binomio di Newton.

In conclusione le dimostrazioni qui proposte hanno il vantaggio didattico di basarsi su uno schema lineare dove tutti gli elementi da considerare figurano esplicitamente, e di non richiedere la conoscenza di altra formula combinatoria all'infuori di quella, più semplice di tutte, relativa alle permutazioni.

Chimica. — *Ossidazioni di magnesilderivati col perossido di idrogeno.* Nota di BERNARDO ODDO e RINALDO BINAGHI [2], presentata dal Socio E. PATERNÒ [3].

L'azione del perossido d'idrogeno sui magnesilderivati della formola $R.CH_2.MgBr$, conduce alla formazione di alcooli primarî.

Nel descrivere questa reazione [4] e nel mettere in rilievo come da essa ne risulti un notevole raffronto fra comportamento e costituzione dell'acqua ossigenata con l'aldeide formica, ci proponevamo di estenderla ad altri tipi di magnesiaci che possono ottenersi sia direttamente che per vie indirette.

Esprimendo nella forma più semplice l'equazione di reazione fra perossido di idrogeno e $R.CH_2.MgBr$:

$$R.CH_2.MgBr + H_2O_2 = R.CH_2OH + MgBr(OH)$$

riesce evidente che, estesa a composti aventi i seguenti aggruppamenti:

$$[CH.MgBr]'' \quad [C.MgBr]''' \quad [NH.MgBr]' \quad [COO.MgBr]'$$

(1) Così, ad es., posto $N_1 = 3$, le 3! complessioni *abc*...., *acb*...., *bac*...., *bca*...., *cba*...., *cab*...., si riducono a una sola, che possiamo rappresentare con *ααα*.... (essendo inteso che i puntini corrispondono sempre a uno stesso ordine di successione di tutti gli altri elementi) e analogamente le 3! complessioni *abd*..., *adb*...., *bad*...., *bda*...., *dba*...., *dab*..., si riducono a *βββ*.... e così via.

(2) Presentata nella seduta del 4 novembre 1928.

(3) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico-farmaceutico della R. Università di Pavia.

(4) Gazz. chim. ital., *51*, II, 343 (1921).