

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXXIII

1926

SERIE SESTA

RENDICONTI

Classe di Scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.



RÒMA

DOTT. GIOVANNI BARDI

TIPOGRAFO DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI

1926

Fisica. — *Sulla quantizzazione del gas perfetto monoatomico.*
Nota di ENRICO FERMI, presentata dal Socio GARBASSO.

1. Nella termodinamica classica si prende come calore specifico a volume costante di un gas perfetto monoatomico (riterendosi a una sola molecola) $c = 3 k/2$. È chiaro però che se si vuole, anche per un gas ideale, ammettere la validità del principio di Nernst, bisogna ritenere che la precedente espressione di c sia soltanto una approssimazione per temperature elevate, e che in realtà c tenda a zero per $T = 0$, in modo che si possa estendere fino allo zero assoluto l'integrale esprimente il valore dell'entropia senza l'indeterminazione della costante. E per rendersi conto del come possa avvenire una tale variazione di c , è necessario ammettere che anche i moti del gas perfetto debbano essere quantizzati. Si capisce poi come una tale quantizzazione, oltre che sul contenuto di energia del gas, avrà anche una influenza sopra la sua equazione di stato, dando così origine ai così detti fenomeni di degenerazione del gas perfetto per basse temperature.

Lo scopo di questo lavoro è di esporre un metodo per effettuare la quantizzazione del gas perfetto che, a noi pare, sia il più possibile indipendente da ipotesi non giustificate sopra il comportamento statistico delle molecole del gas.

Recentemente sono stati fatti numerosi tentativi di arrivare a stabilire l'equazione di stato del gas perfetto⁽¹⁾. Le formule date dai vari autori e la nostra, differiscono tra di loro, e dalla equazione di stato classica, soltanto per temperature molto basse e per densità assai elevate; disgraziatamente sono queste le stesse circostanze nelle quali sono maggiormente importanti anche le deviazioni delle leggi dei gas reali da quelle dei gas perfetti; e siccome, in condizioni comodamente realizzabili sperimentalmente, le deviazioni dalla equazione di stato $pV = kT$ dovute alla degenerazione del gas, pur non essendo affatto trascurabili, sono sempre alquanto più piccole di quelle dovute all'essere il gas reale e non perfetto, le prime sono state fino ad ora mascherate da queste ultime; pur non essendo affatto escluso che, con una conoscenza più approfondita delle forze che agiscono tra le molecole di un gas reale, si possa, in un avvenire più o meno prossimo, separare tra di loro le due deviazioni, arrivando così a decidere sperimentalmente tra le diverse teorie della degenerazione dei gas perfetti.

(1) Vedi p. e. A. EINSTEIN, «Sitzber. d. Pr. Akad. d. Wiss.», 22 (1924), p. 261; 23 (1925), pp. 3, 18. M. PLANCK, «Sitzber. d. Pr. Akad. d. Wiss.», 23 (1925), p. 49.

2. Per poter effettuare la quantizzazione del moto delle molecole di un gas perfetto è necessario mettersi in condizioni tali da poter applicare al loro movimento le regole di Sommerfeld; e questo può naturalmente farsi in infiniti modi che, del resto, conducono tutti allo stesso risultato. Si può p. e. supporre il gas racchiuso in un recipiente parallelepipedo a pareti elastiche, quantizzando il moto, triplamente periodico, della molecola che rimbalza tra le sei faccie del recipiente; o, più generalmente, si possono assoggettare le molecole a un qualsiasi sistema di forze tale che il loro moto venga ad essere periodico e possa quindi essere quantizzato. L'ipotesi che il gas sia perfetto ci autorizza in tutti questi casi a trascurare le forze agenti tra le molecole, per modo che il moto meccanico di ciascuna di esse viene a svolgersi come se le altre non esistessero. Si può tuttavia riconoscere che la semplice quantizzazione, con le regole di Sommerfeld, del moto delle molecole, considerate come completamente indipendenti le une dalle altre, non è sufficiente per ottenere dei risultati corretti; in quanto che, pur trovandosi così un calore specifico che tende a zero per $T = 0$, si ha però che il suo valore, oltre che dalla temperatura e dalla densità, viene anche a dipendere dalla quantità totale del gas, e tende, per qualunque temperatura, al limite $3 k/2$ quando, pur restando costante la densità, la quantità totale del gas tende all'infinito. Appare dunque necessario ammettere che occorra qualche complemento alle regole di Sommerfeld, per il calcolo di sistemi che, come il nostro, contengono degli elementi non distinguibili tra di loro ⁽¹⁾.

Per avere un suggerimento circa l'ipotesi più plausibile da farsi, conviene che esaminiamo come vanno le cose in altri sistemi che, al pari del nostro gas perfetto, contengono degli elementi indistinguibili; e precisamente vogliamo esaminare il comportamento degli atomi più pesanti dell'idrogeno, i quali tutti contengono più di un elettrone. Se consideriamo le parti profonde di un atomo pesante, siamo in condizioni tali che le forze agenti tra gli elettroni sono molto piccole in confronto di quelle esercitate dal nucleo. In queste circostanze la applicazione pura e semplice delle regole di Sommerfeld condurrebbe a prevedere che, nello stato normale dell'atomo, un numero considerevole di elettroni dovesse trovarsi in una orbita di quanto totale 1. In realtà si osserva invece che l'anello K è già saturato quando contiene due elettroni, e parimenti l'anello L si satura quando contiene 8 elettroni, etc.... Questo fatto è stato interpretato da Stoner ⁽²⁾, e in modo ancora più preciso da Pauli ⁽³⁾, al modo seguente: caratterizziamo una orbita elettronica possibile in un atomo complesso mediante 4 numeri quantici; n, k, j, m , che hanno risp. i significati di quanto totale, quanto azimutale, quanto interno e quanto magnetico. Date le diseguaglianze alle quali deb-

(1) E. FERMI, «N. C.» 1 (1924), p. 145.

(2) E. C. STONER, «Phil. Mag.», 48 (1924), p. 719.

(3) W. PAULI, «Zs. f. Phys.», 31 (1925), p. 765.

bono soddisfare questi 4 numeri, si trova che, per $n = 1$, esistono solo due terne di valori di k, j, m ; per $n = 2$, ne esistono 8, etc.... Per rendersi conto del fatto precedentemente osservato, basta dunque ammettere che nell'atomo non possano esistere due elettroni le cui orbite siano caratterizzate dagli stessi numeri quantici; bisogna in altre parole ammettere che una orbita elettronica sia già « occupata » quando contiene un solo elettrone.

3. Ci proponiamo ora di ricercare se una ipotesi simile non possa dare dei buoni risultati anche nel problema della quantizzazione del gas perfetto: ammetteremo dunque che nel nostro gas ci possa essere al massimo una molecola il cui movimento sia caratterizzato da certi numeri quantici, e faremo vedere che questa ipotesi conduce a una teoria perfettamente conseguente della quantizzazione del gas perfetto, e che in particolare rende ragione della prevista diminuzione del calore specifico per basse temperature, e conduce al valore esatto per la costante dell'entropia del gas perfetto.

Riservandoci di pubblicare, in una prossima occasione, i dettagli matematici della presente teoria, ci limitiamo in questa nota ad esporre i principi del metodo seguito, e i risultati.

Dobbiamo anzitutto mettere il nostro gas in condizioni tali che il moto delle sue molecole sia quantizzabile. Come si è visto questo può farsi in infiniti modi; siccome però il risultato è indipendente dal modo particolare che si adotta, noi sceglieremo quello che è più comodo per il calcolo; e precisamente ammetteremo che sulle nostre molecole agisca una attrazione verso un punto fisso O, di intensità proporzionale alla distanza r della molecola da O; per modo che ogni molecola verrà a costituire un oscillatore armonico spaziale, di cui indichiamo con ν la frequenza. L'orbita della molecola sarà caratterizzata dai suoi tre numeri quantici s_1, s_2, s_3 , che sono legati alla sua energia per mezzo della relazione

$$(1) \quad w = h\nu (s_1 + s_2 + s_3) = h\nu s.$$

L'energia di una molecola può dunque prendere tutti i valori multipli interi di $h\nu$, ed il valore $sh\nu$ può essere preso in $Q_s = \frac{1}{2}(s+1)(s+2)$ modi.

L'energia zero può dunque realizzarsi in un modo solo, l'energia $h\nu$ in 3 modi, l'energia $2h\nu$ in 6 modi, etc.... Per rendersi conto della influenza della ipotesi da noi fatta, che a determinati numeri quantici non possa corrispondere più di una molecola, consideriamo il caso estremo di avere N molecole allo zero assoluto. A questa temperatura il gas deve trovarsi nello stato di energia minima. Se dunque non ci fosse nessuna limitazione al numero delle molecole che possono avere una certa energia, tutte le molecole si troverebbero nello stato di energia zero, e tutti e tre i numeri quantici di ciascuna di esse sarebbero nulli. Invece, per la nostra

ipotesi, non ci può essere più di una molecola con tutti e tre i numeri quantici nulli; se è quindi $N = 1$, l'unica molecola occuperà il posto di energia zero; se è invece $N = 4$, una delle molecole occuperà il posto di energia zero, e le altre tre i tre posti di energia $h\nu$; se è $N = 10$, una delle molecole occuperà il posto di energia zero, altre tre i tre posti di energia $h\nu$, e le sei rimanenti i sei posti di energia $2h\nu$, etc....

Supponiamo ora di dover distribuire tra le nostre N molecole l'energia complessiva $W = E h\nu$ ($E =$ numero intero); e indichiamo con $N_s \leq Q_s$ il numero delle molecole di energia $s h\nu$. Si trova facilmente che i valori più probabili delle N_s sono

$$(2) \quad N_s = \alpha Q_s / (e^{\beta s} + \alpha)$$

dove α e β sono delle costanti dipendenti da W e da N . Per trovare la relazione tra queste costanti e la temperatura, osserviamo che, per effetto della attrazione verso O , la densità del nostro gas sarà una funzione di r , che deve tendere a zero per $r = \infty$. Per conseguenza, per $r = \infty$ debbono cessare i fenomeni di degenerazione, e in particolare la distribuzione delle velocità, facilmente deducibile da (2), deve trasformarsi nella legge di Maxwell. Si trova così che deve essere

$$(3) \quad \beta = h\nu / k T.$$

Siamo ora in grado di dedurre da (2) la funzione $n(L) dL$, che ci rappresenta, per un dato valore di r , la densità delle molecole di energia compresa tra L ed $L + dL$ (Analogo della legge di Maxwell), e da questa possiamo dedurre l'energia cinetica media \bar{L} delle molecole a distanza r , la quale è funzione, oltre che della temperatura, anche della densità n . Si trova precisamente

$$(4) \quad \bar{L} = \frac{3 h^2 n^{2/3}}{4 \pi m} P \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right).$$

Dove con $P(x)$, si è indicata una funzione, di definizione analitica un po' complicata, che, secondo che x è molto grande o molto piccolo, si può calcolare con le formule asintotiche

$$(5) \quad P(x) = x \left(1 + 2^{-\frac{5}{2}} x^{-\frac{3}{2}} + \dots \right) \quad ; \quad P(x) = \frac{1}{5} \sqrt[3]{\frac{9 \pi}{2}} \left\{ 1 + \frac{5}{9} \sqrt[3]{\frac{4 \pi^4}{3}} x^2 + \dots \right\}.$$

Per dedurre da (4) l'equazione di stato applichiamo la relazione del viriale. Si trova allora che la pressione è data da

$$(6) \quad p = \frac{3}{2} n \bar{L} = \frac{h^2 n^{5/3}}{2 \pi m} P \left(\frac{2 \pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right).$$

Al limite per temperature elevate, cioè per piccola degenerazione, l'equazione di stato prende dunque la forma

$$(7) \quad p = n k T \left\{ 1 + \frac{1}{16} \frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \dots \right\}.$$

La pressione risulta dunque maggiore di quella prevista dalla equazione di stato classica. Per un gas perfetto del peso atomico dell'elio, alla temperatura di 5° assoluti, e alla pressione di 10 atmosfere la differenza sarebbe del 15 %.

Da (4) e (5) si può anche dedurre l'espressione del calore specifico per basse temperature. Si trova

$$(8) \quad c_v = \sqrt[3]{\frac{16 \pi^8}{9}} \frac{m k^2}{h^2 n^{2/3}} T + \dots$$

Parimenti possiamo trovare il valore assoluto dell'entropia. Effettuando i calcoli si trova, per alte temperature,

$$(9) \quad S = n \int_0^T \frac{1}{T} d\bar{L} = n \left\{ \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right\}$$

che coincide col valore dell'entropia dato da Tetrode e da Stern.

Fisica. — *Sulla durata di emissione delle radiazioni monocromatiche e la vita media degli stati stazionari.* Nota di A. PONTREMOLI⁽¹⁾ presentata dal Socio CORBINO.

La frequenza della radiazione monocromatica emessa da un atomo nel passaggio tra due stati stazionari risulta, nella teoria di Bohr, da considerazioni puramente energetiche, nè è ancora possibile determinare le caratteristiche cinematiche del moto dell'elettrone, che irradia, durante il tragitto tra due orbite quantizzate.

Analoghe difficoltà si incontrano nello studio teorico della durata di tale percorso; Einstein, nel suo classico lavoro sulla radiazione del corpo nero, ritiene detto tempo trascurabile rispetto alla vita media dell'atomo nello stato stazionario di partenza: durata che può ricavarsi⁽²⁾ dalla intensità delle righe di assorbimento e che, per atomi in condizioni di normale eccitazione (non in stati metastabili), è dell'ordine di 10^{-6} — 10^{-8} se-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Fisica Complementare della R. Università di Milano.

(2) TOLMAN, «Proc. Nat. Acad. of Sciences», X, p. 85; 1924.