

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

Fisica. — *Sopra la teoria di Stern della costante assoluta dell'entropia di un gas perfetto monoatomico.* Nota di ENRICO FERMI, presentata dal Socio O. M. CORBINO.

1. La costante assoluta dell'entropia di un gas perfetto monoatomico fu determinata per la prima volta da Sackur ⁽¹⁾ e da Tetrode ⁽²⁾ con un metodo statistico, che consisteva essenzialmente nel porre, con Boltzmann, l'entropia proporzionale al logaritmo della probabilità, calcolando il valore assoluto della probabilità con l'ammettere che il volume delle cellette, in cui è perciò necessario dividere lo spazio delle fasi, e che ha le dimensioni di una azione, fosse precisamente eguale alla costante h di Planck. Essi trovarono in questo modo che l'entropia di un gas monoatomico è data dalla formula :

$$(I) \quad S = Nk \left\{ \frac{5}{2} \log T - \log p + \log \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} e^{5/2}}{h^3} \right\}$$

dove N è il numero degli atomi, k la costante assoluta di Boltzmann, T la temperatura assoluta, p la pressione ed m la massa degli atomi.

Che, nonostante la verifica sperimentale della (I), questo modo di dedurla non sia a molti apparso soddisfacente, è dimostrato dal gran numero di lavori teorici, che furono fatti in seguito, con lo scopo di trovarne una dimostrazione migliore. Di tutti questi tentativi, quello che senza dubbio ha meglio raggiunto il suo scopo è quello di Stern ⁽³⁾; esso è basato sul seguente principio: consideriamo il nostro gas come vapore di un corpo solido; possiamo calcolarne la tensione massima in due modi: 1°) con la teoria cinetica dei gas, ed in tale modo otteniamo un risultato completamente determinato, senza costanti arbitrarie; 2°) con la termodinamica, ed in tale caso ci figura come costante arbitraria precisamente la costante assoluta dell'entropia del gas, poichè quella del corpo solido si può ottenere per mezzo del teorema di Nernst. Col confronto delle due espressioni, Stern giunge a determinare la costante assoluta; ed il suo metodo ha il vantaggio di non fare sopra il gas perfetto nessuna di quelle poco legittime ipotesi, che sono necessarie agli altri autori, come p. e. quella di una quantizzazione del gas stesso, della quale non si vede chiaramente la ragione.

⁽¹⁾ O. Sackur, Ann. d. Phys., 40, p. 67; 1913.

⁽²⁾ H. Tetrode, Ann. d. Phys., 38, p. 434; 1912.

⁽³⁾ O. Stern, Phys. ZS., 14, p. 629, 1913; ZS. f. Elektrochem. 25, p. 66, 1919.

2. Un punto però, che anche nella teoria di Stern non resta molto chiaro, è il seguente: Stern trova come densità del vapore saturo per via cinetica la seguente espressione:

$$(2) \quad \rho = \frac{(2\pi m)^{3/2} \bar{\nu}^3}{(KT)^{3/2}} e^{-\frac{w}{KT}}$$

dove $\bar{\nu}$ è la media geometrica delle frequenze elastiche fondamentali del corpo solido, w l'energia necessaria a far evaporare un atomo dal corpo solido, allo zero assoluto. Col metodo termodinamico egli trova invece:

$$(3) \quad \rho = \frac{(2\pi m)^{3/2} \bar{\nu}^3}{(KT)^{3/2}} e^{-\frac{w + \frac{3h\bar{\nu}}{2}}{KT}}$$

essendo $\bar{\nu}$ la media aritmetica delle dette frequenze.

La differenza negli esponenti di e viene da Stern spiegata con l'ipotesi così detta dell'energia allo zero assoluto (Nullpunktenergie), secondo la quale si ammette che, anche allo zero assoluto, l'energia media di un oscillatore non sia eguale a zero, ma a mezzo quanto, cioè ad $h\nu : 2$. Ammettendo questo, il calore di vaporizzazione di un atomo non sarebbe più w , bensì, siccome ogni molecola ha tre gradi di libertà, $w - 3h\nu/2$; e così verrebbe compensata la differenza dei due esponenti.

In questo lavoro mi propongo di dimostrare che questa ipotesi innaturale non è affatto necessaria per spiegare la differenza suddetta, ma che basta perciò modificare leggermente la deduzione cinetica della (2), tenendo conto che le molecole del corpo solido possono muoversi solamente sopra orbite quantiche.

3. Per giungere cineticamente alla densità del vapore saturo occorre anzitutto calcolare la probabilità di uno stato in cui, fissato il volume V , N_g atomi appartengano al gas, ed N_s al corpo solido; essendo $N = N_g + N_s$ il numero totale degli atomi presenti. Osservando che gli atomi del solido, a differenza di quelli del gas, sono distinguibili tra di loro per la loro posizione, si riconosce facilmente, ricordando i principi della meccanica statistica, che tale probabilità è:

$$(4) \quad P = \binom{N}{N_g} N_s! \int e^{-\frac{W}{KT}} d\omega = \frac{N!}{N_g!} \int e^{-\frac{W}{KT}} d\omega$$

dove $d\omega$ è l'elemento di volume dello spazio delle fasi, che ha per coordinate le coordinate ed i momenti x_i, p_i ($i = 1, 2, \dots, 3N_g$) delle molecole del gas, e le coordinate ed i momenti x_j, p_j ($j = 1, 2, \dots, 3N_s$) degli atomi della parte solida; W è l'energia corrispondente allo stato $d\omega$. Quanto alle molecole del gas non c'è nulla da dire; invece riguardo alle molecole del

solido modifichiamo un pò le considerazioni di Stern, osservando che le molecole del corpo solido possono descrivere soltanto delle orbite statiche ⁽¹⁾, le quali, in questo caso, sono caratterizzate dal fatto, che l'energia corrispondente ad ogni frequenza elastica deve essere $n_j h \nu_j$, essendo n_j un intero, e ν_j la frequenza corrispondente. Conformemente alla solita statistica della teoria dei quanti, attribuiamo a ciascuno di questi moti elementari il peso h , ponendo cioè:

$$(5) \quad dx_j dp = h$$

di modo che

$$(6) \quad d\omega = h^{3N_s} \prod_1^{3N_s} dx_i dp_i.$$

L'energia W si calcola come somma dell'energia cinetica delle molecole del gas, eguale $\Sigma p_i^2/2m$, più l'energia del corpo solido $= \Sigma n_j h \nu_j$, più l'energia potenziale delle molecole del gas eguale a wN_g , essendo w appunto l'energia di vaporizzazione di una molecola allo zero assoluto. Si ha dunque:

$$(7) \quad W = \sum \frac{p_i^2}{2m} + \sum_1^{3N_s} n_j h \nu_j + wN_g.$$

Osservando ancora che nella (4) i $6N_s$ integrali relativi a dX_j, dP_j vanno naturalmente sostituiti con delle sommatorie, la (4) diventa:

$$(8) \quad P = \frac{N!}{N_g!} h^{3N_s} e^{-\frac{wN_g}{KT}} \prod_1^{3N_g} (\int dx_i) \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mKT}} dp \right)^{3N_g} \prod_{j=1}^{3N_s} \left(\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\frac{n_j h \nu_j}{KT}} \right).$$

Osservando ora che se x_1, x_2, x_3 sono le coordinate cartesiane della prima molecola del gas si ha:

$$\int dx_1 \int dx_2 \int dx_3 = V,$$

essendo v il volume del gas, si trova:

$$\prod \int dx_i = V^{N_g}.$$

⁽¹⁾ Naturalmente in queste considerazioni, si tratta dell'atomo considerato come punto materiale, e i moti di cui si parla sono l'agitazione termica.

Si ha inoltre :

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p^2}{2mKT}} dp = \sqrt{2\pi m KT} ;$$

$$\sum_{n_j=0}^{\infty} e^{-\frac{n_j h\nu_j}{KT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_j}{KT}}} = \frac{KT}{h\nu_j} \left(1 + \frac{h\nu_j}{2KT} + \dots \right).$$

Applicando la formula di Stirling, si trova dunque :

$$\log P = \log N! - N_g \log \frac{N_g}{e} - \frac{N_g w}{KT} + N_g \log V + \frac{3}{2} N_g \log (2\pi m KT) +$$

$$+ 3N_s \log \frac{KT}{\tilde{\nu}} + \sum_1^{3N_s} \log \left(1 + \frac{h\nu_j}{2KT} + \dots \right)$$

ossia al limite per T molto grande :

$$\log P = \log N! - N_g \log \frac{N_g}{e} - \frac{N_g w}{KT} + N_g \log [V (2\pi m KT)^{3/2}] +$$

$$+ 3N_s \log \frac{KT}{\tilde{\nu}} + \frac{3N_s h\bar{\nu}}{2KT}.$$

Nello stato di equilibrio P deve essere un massimo : e perciò deve annullarsi la sua derivata rispetto ad N_g , dove si deve osservare però che $N_s = N - N_g$ ed N è una costante. Si trova dunque :

$$0 = -\log N_g - \frac{w + 3h\bar{\nu}/2}{KT} + \log [V (2\pi m KT)^{3/2}] - \log \left(\frac{KT}{\tilde{\nu}} \right)^3.$$

Di qui si ricava subito che la densità del gas è :

$$\frac{N_g}{V} = \frac{(2\pi m)^{3/2} \tilde{\nu}^3}{(KT)^{3/2}} e^{-\frac{w + 3h\bar{\nu}/2}{KT}}$$

in completa concordanza con la (3).