

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.** — *Sulla probabilità degli stati quantici.* Nota di ENRICO FERMI, presentata dal Socio CORBINO.

1. Dato un atomo, suscettibile di assumere vari stati quantici, il problema della determinazione della probabilità che esso si trovi in un assegnato stato quantico si risolve di solito ammettendo che le probabilità *a priori* di tutti i suoi stati possibili, siano eguali, e da questa ammissione segue, con gli ordinari metodi della statistica, che la probabilità cercata è proporzionale a

$$(1) \quad e^{-\frac{w_i}{KT}}$$

essendo  $w_i$  l'energia dello stato che si considera.

Vi sono però alcuni casi in cui queste considerazioni debbono evidentemente venire modificate. Se per esempio si considera un atomo, per fissare le idee un atomo di idrogeno, si ha che l'energia del suo  $i^{\text{esimo}}$  stato quantico è

$$(2) \quad w_i = -\frac{A}{i^2}$$

e quindi, secondo le considerazioni precedenti, la probabilità dell' $i^{\text{esimo}}$  stato dovrebbe essere

$$(3) \quad p_i = C e^{\frac{A}{KT i^2}}$$

essendo  $C$  una costante da determinare con la condizione che  $\sum_1^{\infty} p_i = 1$ . Siccome però

$$(4) \quad \sum_1^{\infty} e^{\frac{A}{KT i^2}}$$

è evidentemente divergente, risulterebbe  $C = 0$ .

Questa difficoltà viene di solito eliminata ammettendo che in un gas, ad una certa pressione, non siano possibili quegli stati quantici per i quali il raggio dell'atomo è maggiore della distanza media tra atomo ed atomo, cosicchè la somma (4), invece che da 1 ad  $\infty$ , deve essere estesa solo ad un numero finito di termini.

In questo lavoro cercheremo di eliminare la difficoltà osservata in un modo un po' più preciso. Cercheremo perciò di fare il calcolo termodina-

(1) Vedi p. es, Bohr, ZS. f. Phys. 13 (1923).

mico dell'equilibrio tra i vari stati quantici, tenendo conto del volume delle molecole; e vedremo che questa considerazione ci condurrà ad un'espressione quantitativa del fatto, qualitativamente evidente, che gli atomi di maggiori dimensioni sono di formazione più difficile, perchè maggiormente disturbati dagli urti contro gli altri atomi.

2. Consideriamo dunque l'equilibrio chimico tra vari stati quantici di uno stesso atomo, e supponiamo che le energie di essi siano

$$w_1, w_2, \dots, w_r$$

ed i rispettivi volumi atomici

$$v_1, v_2, \dots, v_r.$$

Siano poi  $n_1, n_2, \dots, n_r$  i numeri di atomi del 1, 2, ...,  $n^{\text{esimo}}$  stato;  $n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_r = n$  rappresenterà il numero totale degli atomi, che supponiamo racchiusi in un recipiente di volume unitario. Per calcolare il nostro equilibrio chimico dobbiamo prima di tutto calcolare l'energia libera del nostro miscuglio di stati quantici; e lo stato di equilibrio si troverà poi facilmente cercando quei valori di  $n_1, n_2, \dots, n_r$  per i quali l'energia libera è minima. Se  $F$  è l'energia libera,  $U$  l'energia totale,  $T$  la temperatura assoluta,  $S$  l'entropia, si ha

$$(5) \quad F = U - TS.$$

Ora nel nostro caso l'energia è la somma dell'energia cinetica degli atomi, e della loro energia di formazione; si ha dunque

$$(6) \quad U = \frac{3}{2} n K T + \sum w_i n_i.$$

Il calcolo dell'entropia è alquanto più complesso, e lo faremo solo ammettendo, in analogia a quel che si fa a proposito dell'equazione di van der Waals, che il contributo all'entropia totale, di ciascuna specie di atomi, sia eguale all'entropia che avrebbero gli stessi atomi, se da soli occupassero un recipiente di volume eguale a quello del recipiente dato, diminuito del volume occupato dalle molecole presenti, che, come nell'equazione di van der Waals, possiamo per es. prendere eguale al quadruplo del volume totale delle molecole presenti. Tale volume risulta cioè  $1 - 4 \sum n_i v_i$ ; e quindi l'entropia risulta data da

$$(7) \quad S = \sum_i n_i K \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log \frac{n_i}{1 - 4 \sum n_i v_i} + A \right\}.$$

Se supponiamo che  $\sum n_i v_i$  sia piccolo, possiamo un po' semplificare l'espressione (5) dell'energia libera, e scrivere

$$(8) \quad F = \frac{3}{2} n K T + \sum w_i n_i - K T \sum_i n_i \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log N_i - 4 \sum n_i v_i + A \right\}$$

La condizione di equilibrio si otterrà, come si è già detto, cercando i valori delle  $n_i$  per i quali l'energia libera è un minimo, dove osserviamo però che le  $n_i$  debbono sempre verificare la condizione

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_r.$$

Si trova dunque che

$$(9) \quad n_i = C e^{-\frac{w_i}{KT}} e^{-4n v_i}$$

essendo  $C$  una costante che deve essere determinata dalla condizione che  $\sum n_i = n$ .

Se si confronta quest'ultima formula con la (1) si vede subito che la differenza tra di esse consiste nel fattore  $e^{-4n v_i}$  che figura nella (9) e non nella (1) e che può in un certo senso interpretarsi come una probabilità *a priori* dello stato quantico  $i^{\text{esimo}}$ , la quale naturalmente decresce col crescere della pressione, e del volume dell'atomo.

**3.** Consideriamo ora per esempio il caso dell'atomo di idrogeno; per esso abbiamo  $w_i = A/i^2$ ; il volume atomico lo vogliamo prendere eguale a quello di una sfera di raggio eguale a quello dell'atomo; siccome dunque il raggio è proporzionale ad  $i^2$ , il volume atomico risulterà proporzionale ad  $i^6$ . Sia  $v = B i^6$ . Osserviamo anche che vi sono  $i$  atomi possibili che corrispondono al numero quantico totale  $i$  (corrispondentemente ai vari valori che può prendere il quanto azimutale), e quindi si vede che la costante  $C$  delle (9) va determinata in modo che

$$(10) \quad n = C \sum_1^{\infty} i \frac{A}{KT i^2} e^{-4n B i^6}$$

È evidente, e del resto facile da verificare, che la serie converge, e che resta quindi eliminata la difficoltà a cui accennavamo in principio. Per renderci in qualche modo un'idea dell'influenza esercitata dal fattore dipendente dal volume possiamo fare il seguente calcolo numerico. Per l'atomo di idrogeno  $B$  è uguale pressapoco a  $5 \cdot 10^{-25}$ . Se supponiamo per es. di operare alla pressione di un'atmosfera si ha  $n = 2,7 \cdot 10^{19}$  e quindi, come ordine di grandezza,  $4nB = 5 \cdot 10^{-5}$ . Ne segue che, mentre per  $i = 1$  si ha  $e^{-4n v_i} = e^{-0,00005}$ , quindi vicinissimo ad 1, già per  $i = 6$  si ha invece  $e^{-4n v_i} = e^{-2,3} \approx 0,1$ ; per  $i = 10$  si ha  $e^{-4n v_i} = e^{-50} \approx 10^{-22}$ , cioè già un numero piccolissimo; e ciò ci dimostra che la causa di cui ci siamo occupati è effettivamente sufficiente a giustificare l'impossibilità dell'esistenza di numeri quantici elevati, finchè la pressione non è estremamente piccola.