AGOSTINO DESALVO (*)

Il problema del gas perfetto monoatomico e la teoria dei quanti. Parte II

1. Introduzione

In una comunicazione presentata lo scorso anno al congresso di Como [Desalvo, 1984] è stato analizzato lo sviluppo storico della termodinamica statistica del gas perfetto monoatomico dal 1911 al 1916. Nel presente lavoro si considera il periodo che va dalla fine della prima guerra mondiale al 1924, immediatamente prima dei lavori di Einstein. Lo scopo è di pervenire a una visione, la più completa possibile, dei diversi tentativi di soluzione, del grado di consapevolezza dei loro limiti e del grado di accordo esistente nella comunità scientifica. Da questa analisi emerge in particolare il ruolo decisivo di Einstein che in un colpo solo risolse questo intricato groviglio. Inoltre, il variegato panorama delle diverse soluzioni proposte permette di capire perché sia trascorso un certo tempo prima che la comunità scientifica riconoscesse la portata generale della nuova statistica di Einstein. Quest'ultimo periodo sarà oggetto di un'ulteriore ricerca. Una valutazione in termini analoghi della situazione di questo periodo si può trovare nella lettera di Born a Einstein [Born, 1925]: « Il tuo cervello sembra senz'altro più lucido: i suoi prodotti sono chiari e semplici e colgono nel segno. Con qualche anno di ritardo, magari, arriviamo a comprenderli, com'è accaduto per la tua teoria della degenerazione del gas [...] ».

Si può infine osservare che quanto esposto in seguito è una buona illustrazione del fatto che, almeno in periodo « rivoluzionario », la conoscenza non procede per accumulazione ma in modo più contraddittorio. Conclusioni fondamentalmente giuste sono ottenute sulla base di argomentazioni poco rigorose, perfino dubbie, mentre considerazioni più rigorose si rivelano scarsamente produttive di ulteriore sviluppi.

Come si è detto nel precedente lavoro il dibattito si articola su tre concetti fondamentali: i) quantizzazione del moto traslatorio; ii) indistinguibilità delle particelle; iii) degenerazione del gas.

(*) A. Desalvo, Istituto Chimico, Facoltà di Ingegneria, Università di Bologna. L'autore desidera ringraziare il dott. C. Cigognetti per aver richiamato l'attenzione sull'articolo di Born del 1923.

2. Quantizzazione del moto traslatorio

Nella precedente comunicazione [Desalvo, 1984] si è visto che nel 1916 Scherrer aveva associato la quantizzazione del moto traslatorio degli atomi del gas alle regole di quantizzazione dei moti periodici. Un ulteriore passo avanti in questa direzione è compiuto da Brody, ungherese operante a Gottinga, che pubblica il lavoro come tesi in ungherese nel 1917 e lo traduce in tedesco nel 1921. Come Scherrer, egli quantizza il moto periodico della particella libera riflessa alle pareti in una scatola cubica, ottenendo gli stessi livelli energetici che saranno ricavati in seguito mediante la meccanica ondulatoria per un'onda stazionaria di ampiezza zero alle pareti. Calcola quindi il numero di stati nello spazio delle fasi *assumendo direttamente come variabili che determinano lo stato microscopico i numeri quantici e non le coordinate e gli impulsi* e divide per $N!$ per tener conto dell'identità degli atomi. Ottiene per l'entropia del gas un risultato in accordo con quelli di Tetrode [1912] e Stern [1913], eliminando la piccola discrepanza trovata da Scherrer [1916].

L'ultimo passo verso la soluzione del problema lo compie L. de Broglie [1923], in un lavoro preliminare all'elaborazione della tesi. La quantizzazione dello spazio delle fasi nella teoria cinetica dei gas da parte di Planck e Nernst è giustificata sulla base del fatto che lo stato stabile del gas è quello in cui le onde associate agli atomi formano un sistema di *onde stazionarie*.

3. L'articolo di Ehrenfest e Trkal e le sue ripercussioni

Un approccio radicalmente alternativo si trova in un articolo contemporaneo di Ehrenfest e Trkal [1921] comparso già l'anno precedente sugli Atti dell'Accademia di Amsterdam. In questo articolo non si assume la quantizzazione del moto traslatorio del gas né si effettua la divisione per $N!$ Ci si riconduce esplicitamente alla linea di pensiero di Stern [1913, 1919] e di Tetrode [1915], senza introdurre però la fase solida e riferendosi invece all'equilibrio di dissociazione tra gas. Per quanto riguarda la quantizzazione dei moti, si assume una temperatura tale che i gradi di libertà traslazionali e rotazionali si comportano classicamente mentre quelli vibrazionali (quantizzati) non sono eccitati. Per quanto riguarda l'effetto dell'identità delle particelle e la conseguente divisione per $N!$ viene condotta un'esplicita polemica contro l'arbitrarietà di tale procedura. In particolare, viene contestato il concetto di *entropia assoluta* sostenuto da Planck e si sottolinea, invece, che si misurano solo *variazioni di entropia*. Per calcolare la dipendenza dell'entropia dal numero di particelle occorre variare quest'ultimo in modo reversibile. Ciò si può fare o considerando l'equilibrio di vaporizzazione, come Stern [1913, 1919] e Tetrode [1915], o appunto quello di dissociazione. Il problema viene trattato introducendo uno spazio delle fasi Γ' il più generale possibile, riferito alle coordinate e agli impulsi di tutti gli atomi costituenti il sistema. Nel considerare i diversi punti dello spazio delle fasi equivalenti tra loro non si tiene conto solo degli scambi tra due molecole

ma anche dello scambio tra atomi identici in seguito a rotazione di una molecola simmetrica. Massimizzando e confrontando tra loro l'espressione termodinamica dell'entropia e il volume dello spazio delle fasi si ricava la costante chimica. Due aspetti vanno rilevati. La costante di Planck compare nella costante chimica del gas monoatomico in modo non ben giustificato [Klein, 1959]. Essa appare come un « ricordo » del grado di libertà vibrazionale quantizzato della molecola poliatomica da cui si origina per dissociazione quella monoatomica, in completa analogia col caso dell'equilibrio solido-vapore trattato da Stern e da Tetrode [Eucken, 1922]. Inoltre, l'entropia del sistema può contenere un termine che dipende in modo arbitrario dal numero totale di atomi, e che quindi non cambia con la dissociazione e si cancella nel calcolo di ΔS.

A questo articolo risponde immediatamente Planck [1921]. La linea della argomentazione è quella seguita nella quarta edizione della « Wärmestrahlung ». Sul piano terminologico Planck precisa che l'uso del termine « assoluto » per designare l'entropia senza costante additiva è stato da lui introdotto solo per brevità. Sul piano della sostanza, Planck ribadisce che accogliere fin dal principio nella definizione dell'entropia l'ipotesi della quantizzazione dello spazio delle fasi costituisce un vantaggio che ha un significato fondamentale rispetto al procedimento di Ehrenfest che è obbligato a introdurre la quantizzazione come ipotesi particolare. La successiva trattazione per giustificare la divisione per $N!$ è fatta in termini di funzioni di partizione e di insiemi di Gibbs. La divisione per $N!$ risulta in modo naturale dal fatto che la somma sugli stati è fatta sugli stati del gas, che non differiscono tra loro per lo scambio di due atomi, cioè è fatta su quella che Gibbs chiama « fase generica ». Naturalmente nel caso di molecole simmetriche occorre anche tener conto del numero di simmetria introdotto da Ehrenfest.

Il punto di vista di Ehrenfest è in parte ripreso da Fowler [1923]. A differenza di Ehrenfest egli introduce la quantizzazione dello spazio delle fasi, sulla base di un principio di corrispondenza. Per quanto riguarda la divisione per $N!$ e l'additività dell'entropia, egli è ancora più radicale di Ehrenfest, che, come si è visto, limitava l'additività alla *variazione di entropia*. Fowler infatti ritiene che lo stesso concetto di entropia dato dalla relazione di Boltzmann non sia realmente necessario per la formulazione della teoria statistica [Darwin e Fowler, 1922]. Un tale punto di vista si ritrova del resto anche nel classico testo di Fowler di meccanica statistica [Fowler, 1936].

4. Ulteriori contributi sul problema dell'additività dell'entropia

Nel 1922 compare un articolo di rassegna di Eucken sul teorema di Nernst. In esso si esamina tra l'altro il problema della determinazione teorica della costante chimica dei gas, facendo il punto della situazione in modo molto chiaro e mettendo in relazione tra loro i diversi tipi di approccio. Eucken conclude che, nonostante i successi, la molteplicità dei metodi usati indica un'incertezza nei fondamenti teorici che è comune alla teoria dei quanti nel suo complesso.

Anche Born, nel suo articolo sulle proprietà dei solidi [1923], passa in rassegna le diverse soluzioni proposte. In particolare, a proposito delle teorie che quantizzano il moto traslatorio degli atomi del gas nel recipiente, Born fa un'importante osservazione: « Anche qui è inevitabile molta arbitrarietà, ma il successo [della teoria] mostra che in essa vi è un *nucleo giusto* [ein richtiger Kern] ».

Un altro tentativo di sintesi dei vari punti di vista è dovuto a Herzfeld (Monaco). Questi nel 1921 è sulle posizioni di Stern, cioè ritiene che la presenza di h nella costante chimica derivi dalla quantizzazione del solido. Ma l'anno dopo, inserendosi nel dibattito tra Ehrenfest e Planck, modifica completamente il suo punto di vista, accogliendo il principio di quantizzare lo spazio delle fasi del gas in modo da soddisfare il teorema di Nernst. Egli mostra perché sia le trattazioni di Sackur [1911, 1913] e di Tetrode [1912], che quantizzano direttamente lo spazio delle fasi del gas, che quelle di Stern [1913, 1919] e di Tetrode [1915], che considerano l'equilibrio solido-vapore quantizzando solo il solido, portano agli stessi risultati. Rileva inoltre che la proporzionalità delle funzioni termodinamiche al numero di molecole è legata al fatto che il rapporto tra le concentrazioni di due sistemi in equilibrio tra loro è uguale al rapporto tra gli integrali sugli stati di una molecola nello spazio delle fasi.

L'anno successivo compare un lavoro di Enskog [1923], temporaneamente a Gottinga. Per quanto riguarda il problema della quantizzazione, egli considera l'equilibrio solido-vapore e quello di dissociazione, imponendo la quantizzazione rispettivamente solo al solido o ai moti interni della molecola, come Stern e Ehrenfest. L'aspetto originale riguarda la dipendenza da N: egli definisce la probabilità termodinamica per il gas come il numero di complessioni calcolate riferendosi a celle dello spazio delle fasi misurate in unità arbitrarie, tali però che la cella unitaria contenga al più una molecola e in questo modo l'entropia risulta additiva. La scelta della cella unitaria h^3 conduce al valore usuale della costante chimica; in questo caso solo una cella su 10^8 è occupata da una molecola di gas in condizioni normali. Analizza anche i gas poliatomici e fa l'interessante considerazione che, se c'è un'energia di zero rotazionale e le forze di coesione sono piccole, può essere impedita la condensazione del gas.

Ancora sul problema dell'additività dell'entropia è da ricordare un lavoro di Nordheim di Gottinga [1924], che sviluppa un metodo proposto da Hilbert. Egli nota che la scelta della grandezza che corrisponde all'entropia termodinamica non è necessariamente univoca e che l'additività dell'entropia non può che essere introdotta in modo assiomatico. Il volume dello spazio delle fasi è calcolato nel caso classico, anche se si mostra che la quantizzazione non modifica sostanzialmente il ragionamento. Il procedimento consiste nel calcolare le diverse configurazioni che corrispondono alla ripartizione delle molecole di un gas in due recipienti. La trattazione si può facilmente estendere, a parte piccole complicazioni, ad analoghi problemi, fisicamente più importanti, di ripartizione di atomi tra diverse fasi o tra diverse specie chimiche. Si ottiene che il volume dello spazio delle fasi deve essere sempre diviso per il numero delle permutazioni per ottenere l'additività.

In questo contesto si inseriscono due lavori di Fermi, già analizzati da L. Belloni [1978] e più recentemente da E. Amaldi [1983]. Il primo [Fermi, 1923] apporta una correzione al lavoro di Stern. Il secondo [1924] si propone di mostrare che le difficoltà che si incontrano nell'estendere le condizioni di quantizzazione di Sommerfeld agli atomi con più elettroni possono essere dovute al fatto che il sistema è costituito da particelle identiche. A questo scopo ricorre al gas perfetto, che è molto più semplice dal punto di vista meccanico, in quanto permette la separazione delle variabili, ed è costituito da particelle identiche. La quantizzazione è fatta secondo il procedimento di Brody. Fermi divide il volume del gas in tante celle contenenti ciascuna un egual numero di atomi e mostra che la formula di Sackur-Tetrode si ottiene se il volume su cui si quantizza è V/N, cioè contiene solo un atomo.

5. Degenerazione del gas

Su questo problema la produzione è molto meno ampia sia rispetto al periodo precedente che rispetto a quella sul problema della divisione per $N!$. Nel 1920 compare un articolo di Lindemann in cui, sulla base di un'analisi dimensionale, si conclude che C_p di un gas monoatomico non dipende dalla temperatura e di conseguenza non si ha degenerazione del gas.

La teoria del gas degenere è esaminata in un ampio articolo di Bennewitz, di Berlino [1924]. Esso parte dall'idea che i dati esistenti rendano necessaria la quantizzazione del gas in quanto la costante chimica è indipendente dalla forma allotropica del solido con cui il gas è in equilibrio. Ricava quindi la forma generale che deve avere l'equazione di stato per soddisfare ai tre principi della termodinamica e fornire la legge dei gas perfetti nel limite classico delle alte temperature. Nel caso in cui $pv = RT$ a tutte le temperature ottiene una costante chimica e quindi una pressione di vapore infinita. La finitezza della pressione di vapore richiede la degenerazione del gas. La forma generale delle equazioni ottenute è uno sviluppo in serie del parametro $(Tr^{3/2})^{-1}$ (ricordiamo che il parametro usato attualmente è $(T^{3/2}r)^{-1}$). Ottiene due possibili deviazioni dalla legge dei gas perfetti, una negativa senza introdurre un'energia di zero e una positiva introducendo un'energia di zero. Assumendo C_p monotono in funzione di T, ipotesi che era la più naturale, ma che sappiamo non essere vera a causa della condensazione di Bose-Einstein, trova che la deviazione negativa non va a zero ad alta temperatura e, di conseguenza, tende a preferire la seconda alternativa. Notiamo che per quanto risulta all'autore, questo argomento termodinamico a favore dell'esistenza della condensazione di Bose-Einstein non sembra aver giocato alcun ruolo nel successivo dibattito sull'argomento. Pur trattandosi quindi del tentativo più sistematico esistente immediatamente prima della formulazione delle statistiche quantiche, questo lavoro non riesce a individuare con chiarezza la possibilità di *due* tipi di deviazione dal comportamento classico.

Schrödinger [1924] ritiene che come distanza caratteristica del moto periodico della molecola del gas si debba considerare il libero cammino medio tra due urti anziché la distanza tra le pareti del recipiente. La motivazione principale di questa scelta è quella di evitare un possibile conflitto con l'esperienza. Infatti, secondo le altre teorie, la temperatura Θ, al di sotto della quale ci si deve aspettare delle deviazioni dovute alla degenerazione del gas, risulta relativamente alta, dell'ordine di 1 *K*. In questo modo Θ si riduce a 10^{-4} *K*. Nei calcoli dell'entropia il libero cammino medio si cancella. Il fattore $N!$ viene introdotto quando si fa la differenza con l'entropia del solido, considerando *distinguibili* gli atomi di quest'ultimo. La teoria è applicata al gas di elettroni nei metalli e, con un libero cammino medio pari alla distanza interatomica, ottiene una temperatura di degenerazione di 10^4 *K*. È degno di nota che Schrödinger preferisca il concetto « corpuscolare » di libero cammino medio senza vedere ancora il significato innovativo della riflessione della particella sulle pareti dei recipiente. Solo nel 1925 Schrödinger verrà a conoscenza del lavoro di de Broglie attraverso Einstein [Hanle, 1979].

6. Conclusioni

Da quanto si è esposto si può concludere che immediatamente prima della comparsa dei lavori di Einstein la maggior parte dei fisici è convinta della necessità di introdurre la quantizzazione del moto delle particelle libere, anche se la ragione profonda di ciò (« der richtige Kern ») sfugge, con l'ovvia eccezione di de Broglie. Per quanto riguarda invece i problemi derivanti dall'identità delle particelle e dall'additività dell'entropia il quadro complessivo è non solo estremamente articolato ma anche non riconducibile a unità.

Bibliografia

E. Amaldi [1983], « Symmetries in Physics (1600–1980) », Sant Feliu, Spagna, 20–26 Settembre 1983.

L. Belloni [1978], *Scientia*, *113*, 1978, 421.

K. Bennewitz [1924] *Zs. f. Phys. Chem.*, *110*, 1924, 725.

M. Born [1923], *Atomtheorie des festen Zustandes*, *Encycl. d. Math. Wiss.*, vol. 5 parte III, n. 25, Teubner, Lipsia 1923, 701.

M. Born [1925], Lettera ad A. Einstein del 15 luglio 1925, in Einstein-Born, *Lettere 1916–1955*, ed. it., Einaudi, Torino 1973.

E. Brody [1921], *Zs. f. Phys.*, *6*, 1921, 79.

L. de Broglie [1923], *Compt. Rend. Acad. Sci*, *177*, 1923, 630.

C. G. Darwin, R. H. Fowler [1922], *Phil. Mag.*, *44*, 1922, 823.

A. Desalvo [1984], *Atti del IV Congresso Nazionale di Storia della Fisica*, Como 1983, CLUED, Milano 1984, 165.

P. Ehrenfest, V. Trkal [1921], *Ann. d. Phys.*, *65*, 1921, 609.

D. Enskog [1923], *Ann. d. Phys.*, *72*, 1923, 321.

A. Eucken [1922], *Ergebn. d. ex. Naturwiss.*, *1*, 1922, 120.

E. Fermi [1923], *Rend. Acc. Lincei*, *32*, 1923, 395.

E. Fermi [1924], *Nuovo Cimento*, *1*, 1924, 145.

R. H. Fowler [1923], *Phil. Mag.*, *45*, 1923, 1.

R. H. Fowler [1936], *Statistical Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge 1936, 200.

P. A. Hanle [1979], *Am. J. Phys.*, *47*, 1979, 644.

K. F. Herzfeld [1921], *Phys. Zs.*, *22*, 1921, 186.

K. F. Herzfeld [1922], *Ann. d. Phys.*, *69*, 1922, 54.

M. J. Klein [1959], *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch.*, *62*, 1959, 41, 51.

F. A. Lindemann [1920], *Phil. Mag.*, *39*, 1920, 21.

L. Nordheim [1924], *Zs. f. Phys.*, *27*, 1924, 65.

M. Planck [1921], *Ann. d. Phys.*, *66*, 1921, 365.

O. Sackur [1911], *Ann. d. Phys.*, *36*, 1911, 958.

O. Sackur [1913], *Ann. d. Phys.*, *40*, 1913, 67.

P. Scherrer [1916], *Gott. Nachr.*, 1916, 154.

E. Schrödinger [1924], *Phys. Zs.*, *25*, 1924, 41.

O. Stern [1913], *Phys. Zs.*, *14*, 1913, 629.

O. Stern [1919], *Zs. f. Elektrochem.*, *25*, 1919, 66.

H. Tetrode [1912], *Ann. d. Phys.*, *38*, 1912, 434; 39, 1912, 255.

H. Tetrode [1915], *Proc. Amsterdam Ac. Sci.*, *17*, 1915, 1167.