

**О квантовании  
идеального одноатомного газа.**

Э. Ферми

(Получено 1926)

— —  $\diamond \diamond \diamond$  — —

Русский перевод взят из сборника: А. Ферми “Научные труды”, т. 1, стр. 203, под редакцией Б. Понтекорво

— —  $\diamond \diamond \diamond$  — —

Если термодинамический принцип Нернста остается справедливым и для идеального газа, то нужно предположить, что при низких температурах законы идеального газа отступают от классических. Причину этого вырождения следует искать в квантовании молекулярного движения. Во всех теориях такого вырождения всегда делается более или менее произвольное предположение о статистическом поведении молекул или об их квантовании. В данной работе будет использовано лишь предположение (впервые высказанное Паули и опирающееся на многочисленные спектроскопические факты), согласно которому в системе никогда не может оказаться двух тождественных элементов, квантовые числа которых полностью совпадают. С помощью этой гипотезы будут получены уравнение состояния и внутренняя энергия идеального газа; значение энтропии при больших температурах совпадает со значением Штерна-Тетроде.

В классической термодинамике молекулярная теплоемкость (при постоянном объеме) полагается равной

$$c = (3/2) \cdot k. \quad (1)$$

Однако если мы хотим применить термодинамический принцип Нернста также и к идеальному газу, то равенство (1) следует рассматривать

лишь как приближенное, справедливое при высоких температурах, ибо в пределе  $T = 0$  теплоемкость  $c$  должна обращаться в нуль. Это вынуждает нас предположить, что движение молекул идеального газа квантовано; такое квантование проявляется при низких температурах в известных явлениях вырождения, так что и удельная теплоемкость, и уравнение состояния будут отличаться от своих классических выражений.

Цель настоящей работы – дать метод квантования идеального газа, в значительной мере свободный, по нашему мнению, от произвольных предположений о статистическом поведении газовых молекул.

В последнее время предпринимаются многочисленные попытки установить уравнение состояния идеального газа.<sup>1</sup> Уравнения состояния, полученные различными авторами и нами, отличаются друг от друга и от классического уравнения состояния  $pV = NkT$  лишь при очень низких температурах и высоких давлениях. К сожалению, именно при этих условиях отклонения реальных газов от идеальных максимальны, так что отнюдь не ничтожные проявления вырождения до сих пор не могли наблюдаться. Во всяком случае, вовсе не исключено, что удастся накопить исчерпывающие сведения об уравнениях состояния газов и отделить вырождение от остальных отклонений от уравнения  $pV = NkT$ , и, таким образом, станет возможным экспериментальный выбор между различными теориями вырождения.

Чтобы применить квантовые правила к движению молекул нашего идеального газа, можно действовать по-разному; однако конечный результат всегда остается одним и тем же. Например, можно представить себе, что молекулы заключены в сосуд (в форме параллелепипеда) с упруго отражающими стенками; благодаря этому движение молекул от стенки к стенке будет условно-периодическим и поэтому может быть проквантовано. Вообще говоря, можно представить себе внешнее силовое поле такого рода, что движение находящихся в нем молекул будет условно-периодическим. Предположение об идеальности газа позволяет нам пренебречь механическим воздействием молекул друг на друга, так что их механическое движение происходит только под влиянием внешней силы. Однако очевидно, что в предположении полной независимости

<sup>1</sup>См., например, А. Einstein, Berl. Ber., 1924, стр. 261; 1925, стр. 318. (см. перевод: А. Эйнштейн. Собр. Науч. трудов, т. III, М., 1966, стр. 481 и 489 – Ред.). М. Планк. Там же, 1925, стр. 49. Наш метод и метод Эйнштейна родственны в той мере, в какой оба они сохраняют предположение статистической независимости молекул, хотя у нас и у Эйнштейна используются зависимости совершенно разного вида, а конечные результаты для отклонений от классического уравнения состояния оказываются даже противоположными.

движения молекул друг от друга проведенного квантования молекулярного движения недостаточно, чтобы предсказать ожидаемое вырождение. Проще всего это понять на примере молекул, заключенных в некоторый объем, когда с ростом линейных размеров этого объема значения энергии квантовых состояний каждой отдельной молекулы будут группироваться все плотнее, так что для объема макроскопических размеров уже всякое влияние дискретности значений энергии практически исчезнет. Кроме того, это влияние зависит от размеров объема, если число содержащихся в нем молекул выбрано таким образом, чтобы их плотность оставалась постоянной.

Количественный учет этих соображений<sup>2</sup> позволяет убедиться в том, что вырождение ожидаемого порядка величины получается лишь при столь малом объеме, когда в нем содержится всего только одна молекула.

Поэтому нам представляется, что при квантовании идеального газа к квантовым условиям Зоммерфельда нужно добавить еще одно правило.

Недавно Паули<sup>3</sup> – в связи с работой Стонера<sup>4</sup> – установил такое правило: если в атоме имеется электрон, квантовые числа которого (включая магнитные квантовые числа) принимают известные значения, то в этом атоме не может быть другого электрона, орбита которого характеризуется теми же самыми квантовыми числами. Другими словами, квантовая орбита (во внешнем магнитном поле) уже полностью занята каким-то одним электроном.

Поскольку это правило Паули оказалось чрезвычайно плодотворным при толковании спектроскопических данных<sup>5</sup> мы попытаемся выяснить, не будет ли оно полезно также и в случае задачи квантования идеального газа.

Мы покажем, что это действительно так и что применение правила Паули позволяет построить совершенно последовательную теорию вырождения.

Таким образом, в дальнейшем будет предполагаться, что в нашем газе может присутствовать не более одной молекулы с заданными квантовыми числами; при этом имеются в виду не только квантовые числа, определяющие внутреннее движение молекулы, но также и числа, отвечающие ее переносному движению.

Сначала нужно нашу молекулу поместить в соответствующее внешнее силовое поле, в котором ее движение было бы условно-периодическим.

<sup>2</sup>E. Fermi. Nuovo Cimento, 1924, 1, 145 (статья 17).

<sup>3</sup>W. Pauli. Zs. f. Phys., 1925, 31, 765.

<sup>4</sup>E.C. Stoner. Phil. Mag., 1924, 48, 719.

<sup>5</sup>См., например, В.Ф. Хунд. Zs. d. Phys., 1925, 33, 345.

Это можно осуществить бесчисленным числом способов; поскольку же результат не зависит от выбора силового поля, наложим на молекулы центральную упругую связь с фиксированной точкой (началом координат), так чтобы каждая молекула образовала гармонический осциллятор. Такая центральная сила будет удерживать весь наш газ в окрестности точки; с удалением от плотности газа будет уменьшаться и на бесконечном расстоянии она обратится в нуль. Если  $\nu$  – собственная частота осциллятора, то действующая на молекулу сила равна

$$4\pi^2\nu^2mr,$$

где  $m$  – масса молекулы, а  $r$  – ее расстояние от  $O$ . Потенциальная энергия силы притяжения равна тогда

$$u = 2\pi^2\nu^2mr^2.$$

Квантовыми числами осциллятора, соответствующего движению молекулы, будут  $s_1, s_2, s_3$ . По существу же для характеристики движения молекул этих квантовых чисел недостаточно: к ним нужно было бы добавить еще и квантовые числа внутреннего движения. Однако мы ограничимся одноатомными молекулами, предполагая впредь, что все имеющиеся в нашем газе молекулы находятся в основном состоянии и что это состояние является простым (не расщепляется магнитным полем). В этом случае нам не нужно будет беспокоиться о внутреннем движении, и молекулы можно считать просто материальными точками. В наших условиях правило Паули гласит: во всем множестве газовых молекул существует не более одной молекулы с заданными квантовыми числами  $s_1, s_2, s_3$ .

Полная энергия этой молекулы задается соотношением

$$w = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu s. \quad (2)$$

Поэтому полная энергия может быть любым целым кратным  $h\nu$ ; однако значение  $sh\nu$  может реализоваться многими путями. Каждая из таких возможностей отвечает решению уравнения

$$s = s_1 + s_2 + s_3 \quad (3)$$

где  $s_1, s_2, s_3$  могут принимать значения  $0, 1, 2, 3, \dots$ . Как известно, уравнение (3) имеет

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2} \quad (4)$$

решений. Таким образом, нулевая энергия может реализовываться только одним способом, энергия  $h\nu$  – тремя, энергия  $2h\nu$  – шестью и т.д. Молекула с энергией  $h\nu s$  будет называться просто  $s$ -молекулой.

Согласно нашему предположению, во всем множестве молекул газа может существовать не более  $Q_s$   $s$ -молекул, т.е. не более одной молекулы с нулевой энергией, не более трех молекул с энергией  $h\nu$ , не более шести молекул с энергией  $2h\nu$  и т.д.

Чтобы можно было яснее себе представить следствия этого факта, рассмотрим крайний случай, когда абсолютная температура нашего газа равна нулю. Пусть  $N$  – число молекул. При абсолютном нуле газ должен находиться в состоянии с наименьшей энергией. Если бы не существовало никаких ограничений на число молекул, обладающих заданной энергией, то каждая молекула находилась бы в состоянии с нулевой энергией ( $s_1 = s_2 = s_3$ ). Но, согласно сказанному ранее, с нулевой энергией может быть не более одной молекулы; поэтому, если  $N = 1$ , то при абсолютном нуле состояние с нулевой энергией было бы занято одной-единственной молекулой; при  $N = 4$  одна молекула занимала бы состояние с нулевой энергией, а три другие – три состояния с энергией  $h\nu$ ; при  $N = 10$  одна молекула заняла бы состояние с нулевой энергией, три другие – три состояния с энергией  $h\nu$ , а оставшиеся шесть находились бы в состоянии с энергией  $2h\nu$ .

Таким образом, при абсолютном нуле молекулы нашего газа образуют своего рода оболочечную структуру, обнаруживая известную аналогию с оболочечным расположением электронов в атоме со многими электронами.

Рассмотрим теперь, как распределяется полная энергия

$$W = E h\nu \quad (5)$$

( $E$  – целое число) между нашими  $N$  молекулами.

Пусть  $N_s$  – число молекул, находящихся в состоянии с энергией  $sh\nu$ . Согласно нашему предположению,

$$N_s \leq Q_s \quad (6)$$

Далее имеем равенства

$$\sum N_s = N \quad (7)$$

$$\sum s N_s = E \quad (8)$$

которые означают, что общее число молекул и их полная энергия равны соответственно  $N$  и  $E h\nu$ .

Вычислим теперь число  $P$  таких возможностей осуществления распределений из наших  $N$  молекул, когда  $N_0$  находятся в состояниях с нулевой энергией,  $N_1$  – в состояниях с энергией  $h\nu$ ,  $N_2$  – в состояниях с энергией  $3h\nu$  и т.д. При этом два распределения следует считать одинаковыми, если молекулы занимают одни и те же состояния: два распределения, которые различаются между собой только перестановкой молекул между их состояниями, следует поэтому рассматривать как одно и то же распределение. Если бы два таких распределения считались разными, то  $P$  нужно было бы умножить на  $N!$ ; однако нетрудно понять, что это не оказало бы никакого влияния на последующие выводы. В указанном выше смысле число возможностей осуществления распределений из  $N_s$  молекул по  $Q_s$  состояниями, которым отвечает энергия  $sh\nu$ , дается величиной

$$\binom{Q_s}{N_s}.$$

Следовательно, для  $P$  находим выражение

$$P = \binom{Q_s}{N_0} \binom{Q_1}{N_1} \binom{Q_2}{N_2} \dots = \prod_s \binom{Q_s}{N_s}. \quad (9)$$

Наиболее вероятные значения  $N_s$  получаются, если найти максимум  $P$  с учетом условий (7) и (8). Пользуясь формулой Стирлинга, можно с достаточной для нашего случая точностью написать

$$\ln P = \sum \ln \binom{Q_s}{N_s} = - \sum \left( N_s \ln \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \ln \frac{Q_s - N_s}{Q_s} \right) \quad (10)$$

Таким образом, найдем значения  $N_s$ , удовлетворяющие условиям (7) и (8), и для которых  $\ln P$  максимален. Получаем

$$\alpha e^{-\beta s} = \frac{N_s}{Q_s - N_s}$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – постоянные. Предыдущее равенство дает

$$N_s = Q_s \cdot \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \quad (11)$$

Значение  $\alpha$  и  $\beta$  можно определить с помощью равенств (7) и (8); либо, наоборот, их можно считать заданными, и тогда равенства (7) и (8) определяют общее число молекул и их полную энергию, а именно

$$N = \sum_0^{\infty} Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \quad (12)$$

$$\frac{W}{h\nu} = E = \sum_0^{\infty} S \cdot Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}$$

Абсолютная температура газа  $T$  является функцией  $N$  и  $E$  или же  $\alpha$  и  $\beta$ . Эту функцию можно найти двумя реальными методами, которые, тем не менее, приводят к одному и тому же результату. Можно было бы, например, в соответствии с принципом Больцмана положить энтропию равной

$$S = k \cdot \ln P$$

и затем вычислить температуру по формуле

$$T = \frac{dW}{dS}$$

Однако этот метод, как и все методы, опирающиеся на принцип Больцмана, имеет тот недостаток, что его применение требует более или менее произвольного предположения относительно вероятности состояний. Поэтому мы предпочитаем поступить следующим образом. Вспомним, что плотность нашего газа является функцией расстояния, которая обращается в нуль на бесконечно большом расстоянии. Следовательно, при бесконечно больших  $r$  вырождение будет снято и статистика нашего газа перейдет в классическую. В частности, при  $r = \infty$  средняя кинетическая энергия молекул должна равняться  $3kT/2$  и их распределение по скоростям должно переходить в максвелловское. Таким образом, температуру можно определить из распределения по скоростям в области, где плотность бесконечно мала; поскольку же весь газ находится при постоянной температуре, одновременно будет известна и температура для областей большой плотности. Для такого определения воспользуемся, так сказать, газовым термометром с бесконечно разреженным идеальным газом.

Прежде всего нужно вычислить плотность молекул с кинетической энергией от  $L$  до  $L + dL$  на расстоянии  $r$ . Согласно формуле (1), полная энергия таких молекул будет заключена между

$$L + 2\pi^2\nu^2 m\tau^2 \quad \text{и} \quad L + 2\pi^2\nu^2 m\tau^2 + dL.$$

Полная же энергия одной молекулы равна  $sh\nu$ . Следовательно, для наших молекул значение  $s$  должно лежать между  $s$  и  $s + ds$ , где

$$s = \frac{L}{h\nu} + \frac{2\pi^2\nu m r^2}{h}, \quad ds = \frac{dL}{h\nu} \quad (13)$$

Обратимся теперь к молекуле, движение которой характеризуется квантовыми числами  $s_1, s_2, s_3$ . Ее координаты  $x, y, z$  как функции времени задаются равенствами

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{Hs_1} \cos(2\pi\nu t - \alpha_1), & y &= \sqrt{Hs_2} \cos(2\pi\nu t - \alpha_2) \\ z &= \sqrt{Hs_3} \cos(2\pi\nu t - \alpha_3) \end{aligned} \quad (14)$$

При этом

$$H = \frac{h}{2\pi^2\nu m}; \quad (15)$$

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  означают лишь фазовые константы, которые с равной вероятностью могут принимать любой произвольный набор значений. Отсюда и из равенств (14) следует, что  $|x| \leq \sqrt{Hs_1}$ ,  $|y| \leq \sqrt{Hs_2}$ ,  $|z| \leq \sqrt{Hs_3}$ , а вероятность того, что  $x, y, z$  лежат в пределах между  $x$  и  $x + dx$ ,  $y$  и  $y + dy$ ,  $z$  и  $z + dz$ , дается следующим выражением

$$\frac{1}{Q_s} \cdot \frac{dx dy dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}$$

Если известны не отдельные значения  $s_1, s_2, s_3$  а только их сумма, то искомая вероятность выражается величиной

$$\frac{1}{Q_s} \cdot \frac{dx dy dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}} \quad (16)$$

здесь суммирование распространяется на все целочисленные решения уравнения (3), удовлетворяющие неравенствам

$$Hs_1 \geq x^2, \quad Hs_2 \geq y^2, \quad Hs_3 \geq z^2$$

Если вероятность (16) умножить на число  $N_s$   $s$ -молекул, то получим количество  $s$ -молекул, содержащихся в элементе объема  $dx, dy, dz$ . Принимая во внимание равенство (1), находим, таким образом, что плотность  $s$ -молекул в точке  $x, y, z$  определяется выражением

$$n_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \cdot \frac{1}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}.$$

Для достаточно больших  $s$  сумму можно заменить двойным интегралом; после интегрирования находим

$$n_s = \frac{2}{\pi^2 H^2} \cdot \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \cdot \sqrt{Hs - r^2}.$$



Воспользовавшись соотношениями (13) и (15), находим далее, что плотность молекул с кинетической энергией от  $L$  до  $L + dL$  в точке  $x, y, z$  выражается следующим образом:

$$n(L)dL = n_s ds = \frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L} dl \frac{\alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu m\beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}}{1 + \alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu m\beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h\nu}}} \quad (17)$$

Эту формулу нужно сравнивать с классическим выражением максвелловского закона распределения

$$n^*(L) dL = K \cdot \sqrt{L} dL e^{-L/kT} \quad (17')$$

При этом можно заметить, что в пределе  $r = \infty$  формула (17) переходит в (17'), если только положить

$$\beta = \frac{h\nu}{kT} \quad (18)$$

Формулу (17) можно теперь записать в следующем виде:

$$n(L)dL = \frac{(2\pi)(2m)^{3/2}}{h^3} \cdot \sqrt{L} dL \cdot \frac{Ae^{-L/kT}}{1 + Ae^{-L/kT}} \quad (19)$$

где

$$A = \alpha e^{-\frac{2\pi^2\nu^2 mr^2}{kT}} \quad (20)$$

Суммарная плотность молекул на расстоянии  $r$  будет равна, следовательно

$$n = \int_0^{\infty} N(L) dl = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} F(A), \quad (21)$$

где

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{A\sqrt{x}e^{-x} dx}{1 + Ae^{-x}} \quad (22)$$

Средняя кинетическая энергия молекул на расстоянии  $r$  равна

$$= \int_0^{\infty} N(L) dL = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} F(A), \quad (23)$$

где

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{A\sqrt{x}e^{-x}dx}{1 + Ae^{-x}} \quad (24)$$

С помощью соотношения (21) величину  $A$  можно определить как функцию плотности и температуры; если найденное значение подставить в формулы (19) и (23), то получим распределение молекул по скоростям и их среднюю кинетическую энергию в зависимости от плотности и температуры.

Чтобы написать уравнение состояния, воспользуемся теоремой вириала, согласно которой давление дается формулой

$$p = \frac{2}{3} \cdot \overline{nL} = nkT \cdot \frac{G(A)}{F(A)}; \quad (25)$$

выражение для  $A$  как функции плотности и температуры снова нужно взять из соотношения (21).

Прежде чем идти дальше, укажем на некоторые математические свойства введенных выше функций  $F(A)$  и  $G(A)$ .

При  $A \leq 1$  обе функции можно представить сходящимися рядами

$$\begin{cases} F(A) = A - \frac{A^2}{2^{3/2}} + \frac{A^3}{3^{3/2}} - \dots \\ G(A) = A - \frac{A^2}{2^{3/2}} + \frac{A^3}{3^{3/2}} - \dots \end{cases} \quad (26)$$

При больших  $A$  имеют место асимптотические выражения

$$\begin{cases} F(A) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8(\log A)^2} + \dots \right], \\ G(A) = \frac{8}{15\sqrt{\pi}} (\log A)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{8(\log A)^2} + \dots \right]. \end{cases} \quad (27)$$

Далее, имеет место соотношение

$$\frac{dG(A)}{F(A)} = d \ln A. \quad (28)$$

Кроме того, мы должны ввести функцию  $P(\Theta)$ , определяемую соотношениями

$$P(\Theta) = \Theta \cdot \frac{G(A)}{F(A)}, \quad F(A) = \frac{1}{\Theta^{3/2}} \quad (29)$$

При очень больших и очень малых  $\Theta$  функцию  $P(\Theta)$  можно вычислять соответственно по приближенным формулам

$$\begin{cases} P(\Theta) = \Theta \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2} \Theta^{3/2}} + \dots \right\} \\ P(\Theta) = \frac{3^{3/2} \pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \frac{3^{2/3} \pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \left\{ 1 + \frac{5 \cdot 2^{2/3} \pi^{4/3}}{3^{7/3}} \Theta^2 + \dots \right\} \end{cases} \quad (30)$$

Учитывая соотношения (29), (28), (27), обнаруживаем, что

$$\int_0^\Theta \frac{dP(\Theta)}{\Theta} = 5/3 \cdot \frac{G(A)}{F(A)} - 2/3 \ln A. \quad (31)$$

Теперь у нас есть возможность исключить параметр  $A$  из уравнения состояния (25) и равенства (23) и получить давление и среднюю кинетическую энергию в виде явных функций плотности и температуры:

$$p = \frac{h^2 n^{5/3}}{2\pi m} \cdot P \cdot \left( \frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right) \quad (32)$$

$$\bar{L} = 3/2 \cdot \frac{h^2 n^{2/3}}{2\pi m} \cdot P \cdot \left( \frac{2\pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right) \quad (33)$$

В предельном случае слабого вырождения ( $T$  велико, а  $n$  мало) уравнение состояния принимает следующую форму:

$$p = NkT \left\{ 1 + (1/16) \cdot \frac{h^3 N}{(\pi m k T)^{3/2}} + \dots \right\}. \quad (34)$$

Таким образом, давление оказывается больше, чем в случае классического уравнения состояния ( $p = nkT$ ). Для идеального газа с атомным весом гелия при  $T = 5^\circ$  и давлении 10 атм различие составляет около 15%.

В предельном случае сильного вырождения формулы (32) и (33) принимают вид

$$p = (1/20) \cdot \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3}}{3^{5/2} \pi^{8/3}} \cdot \frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \dots \quad (35)$$

$$\bar{L} = (3/40) \cdot \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \cdot \frac{h^2 n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3} \pi^{8/3}}{3^{2/3}} \cdot \frac{m k^2 T^3}{h^2 n^{2/3}} + \dots \quad (36)$$

Отсюда видно, что вырождение приводит к существованию нулевого давления и нулевой энергии.

По формуле (36) можно также вычислить и удельную теплоемкость при низких температурах; находим

$$C_v = \frac{d\bar{L}}{dT} = \frac{2^{4/3}\pi^{8/3}}{3^{2/3}} \frac{mk^2T}{h^2n^{2/3}} + \dots \quad (37)$$

Оказывается, что удельная теплоемкость при абсолютном нуле обращается в нуль и что, в частности, при низких температурах она пропорциональна абсолютной температуре.

Укажем, наконец, что наша теория дает для энтропии газа значение Штерна–Тетроде. В самом деле, пользуясь формулой (33), находим

$$S = n \int_0^T \frac{d\bar{L}}{T} = \frac{3}{2} \cdot nk \int_0^\Theta \frac{P'(\Theta)d\Theta}{\Theta}.$$

Далее, соотношение (31) дает

$$S = nk \cdot \left\{ \frac{5}{2} \cdot \frac{G(A)}{F(A)} - \ln A \right\},$$

где значение  $A$  снова берется из (21). Пользуясь разложениями (26), находим, следовательно, что при высоких температурах

$$A = \frac{nh^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}, \quad \frac{G(A)}{F(A)} = 1. \quad (38)$$

В этом случае формула (38) дает

$$S = nk \cdot \left\{ \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{nh^3} + \frac{5}{2} \right\} = nk \cdot \left\{ \frac{3}{2} \cdot \ln T - \ln n + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{3/2}}{h^3} \right\},$$

что совпадает с выражением для энтропии, полученным Штерном и Тетроде.