

Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.

VON A. EINSTEIN.

Eine von willkürlichen Ansätzen freie Quantentheorie des einatomigen idealen Gases existiert bis heute noch nicht. Diese Lücke soll im folgenden ausgefüllt werden auf Grund einer neuen, von Hrn. D. BOSE erdachten Betrachtungsweise, auf welche dieser Autor eine höchst beachtenswerte Ableitung der PLANCKSchen Strahlungsformel gegründet hat¹.

Der im folgenden im Anschluß an BOSE einzuschlagende Weg läßt sich so charakterisieren. Der Phasenraum eines Elementargebildes (hier eines einatomigen Moleküls) in bezug auf ein gegebenes (dreidimensionales) Volumen wird in »Zellen« von der Ausdehnung h^3 eingeteilt. Sind viele Elementargebilde vorhanden, so ist deren für die Thermodynamik in Betracht kommende (mikroskopische) Verteilung durch die Art und Weise charakterisiert, wie die Elementargebilde über diese Zellen verteilt sind. Die »Wahrscheinlichkeit« eines makroskopisch definierten Zustandes (im PLANCKSchen Sinne) ist gleich der Anzahl der verschiedenen mikroskopischen Zustände, durch welche der makroskopische Zustand realisiert gedacht werden kann. Die Entropie des makroskopischen Zustandes und damit das statistische und thermodynamische Verhalten des Systems wird dann durch den BOLTZMANNschen Satz bestimmt.

§ 1. Die Zellen.

Das Phasenvolumen, welches zu einem gewissen Bereich der Koordinaten x, y, z und zugehörigen Momente p_x, p_y, p_z eines einatomigen Moleküls gehört, wird durch das Integral

$$\Phi = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (1)$$

ausgedrückt. Ist V das dem Molekül zur Verfügung stehende Volumen, so ist das Phasenvolumen aller Zustände, deren Energie $E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$ kleiner ist als ein bestimmter Wert E , gegeben durch

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3} \pi (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (1a)$$

¹ Erscheint nächstens in der »Zeitschr. für Physik«.

Die Zahl Δs der Zellen, welche zu einem bestimmten Elementargebiet ΔE der Energie gehört, ist folglich

$$\Delta s = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \Delta E. \quad (2)$$

Bei beliebig klein gegebenen $\frac{\Delta E}{E}$ kann man V stets so groß wählen, daß Δs eine sehr große Zahl ist.

§ 2. Zustands-Wahrscheinlichkeit und Entropie.

Wir definieren nun den makroskopischen Zustand des Gases.

Es seien nun im Volumen Vn Moleküle von der Masse m vorhanden. Δn derselben mögen Energiewerte zwischen E und $E + \Delta E$ besitzen. Dieselben verteilen sich unter die Δs Zellen. Unter den Δs Zellen sollen enthalten

$$\begin{aligned} p_0 \Delta s & \text{ kein Molekül,} \\ p_1 \Delta s & \text{ 1 Molekül,} \\ p_2 \Delta s & \text{ 2 Moleküle} \\ & \text{ usw.} \end{aligned}$$

Die zur s ten Zelle gehörigen Wahrscheinlichkeiten p_r sind dann offenbar Funktionen der Zellenzahl s und des ganzzahligen Index r , und sie sollen daher im folgenden ausführlicher mit p_r^s bezeichnet werden. Es ist offenbar für alle s

$$\sum_r p_r^s = 1. \quad (3)$$

Bei gegebenen p_r^s und gegebenem Δn ist die Anzahl der möglichen Verteilungen der Δn Moleküle über das betrachtete Energiegebiet gleich

$$\frac{\Delta s!}{\prod_{r=0}^{r=\infty} (p_r^s \Delta s)!},$$

was nach dem STIERLINGSchen Satze und der Gleichung (3) durch

$$\frac{1}{\prod_r p_r^{s \Delta s p}}$$

ersetzt werden kann, wofür man auch das über alle r und s laufende Produkt

$$\frac{1}{\prod_{r,s} p_r^{s p_r^s}} \quad (4)$$

setzen kann. Erstreckt man die Produktbildung über alle Werte von s von 1 bis ∞ , so stellt (4) offenbar die Gesamtzahl der Komplexionen bzw. die Wahrscheinlichkeit im PLANCKSchen Sinne eines durch die p_r^s definierten (makroskopischen) Zustandes des Gases dar. Für die Entropie S dieses Zustandes liefert der BOLTZMANNsche Satz den Ausdruck

$$S = - \kappa \lg \sum_{s,r} (p_r^s \lg p_r^s). \quad (5)$$

§ 3. Thermodynamisches Gleichgewicht.

Beim thermodynamischen Gleichgewicht ist S ein Maximum, wobei außer (3) den Nebenbedingungen zu genügen ist, daß die Gesamtzahl n der Atome sowie deren Gesamtenergie \bar{E} gegebene Werte besitzen. Diese Bedingungen drücken sich offenbar in den beiden Gleichungen aus¹

$$n = \sum_{sr} r p_r^s \quad (6)$$

$$\bar{E} = \sum_{sr} E^s r p_r^s, \quad (7)$$

wobei E^s die Energie eines Moleküls bedeutet, welches zur s ten Phasenzelle gehört. Aus (1a) folgert man leicht, daß

$$\left. \begin{aligned} E^s &= c s^{\frac{2}{3}} \\ c &= (2m)^{-1} h^2 \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Durch Ausführung der Variation nach den p_r^s als Variablen findet man, daß bei passender Wahl der Konstanten β^s , A und B

$$\left. \begin{aligned} p_r^s &= \beta^s e^{-\alpha^s r} \\ \alpha^s &= A + B s^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

sein muß. Gemäß (3) muß hierbei sein

$$\beta^s = 1 - e^{-\alpha^s}. \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich zunächst für die mittlere Zahl der Moleküle pro Zelle

$$= \sum_r r p_r^s = \beta^s \sum_r r e^{-\alpha^s r} = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} (\sum e^{-\alpha^s r}) = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha^s}} \right) = \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}. \quad (11)$$

Die Gleichungen (6) und (7) nehmen also die Form an

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (6a)$$

$$\bar{E} = c \sum_s \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s} - 1}, \quad (7a)$$

welche Gleichungen zusammen mit

$$\alpha^s = A + B s^{\frac{2}{3}}$$

die Konstanten A und B bestimmen. Damit ist das Gesetz der makroskopischen Zustandsverteilung für das thermodynamische Gleichgewicht vollständig bestimmt.

¹ $n^s = \sum_r r p_r^s$ ist nämlich die im Mittel auf die s te Zelle entfallende Zahl von Molekülen.

Durch Einsetzen der Ergebnisse dieses Paragraphen in (5) ergibt sich für die Gleichgewichtsentropie der Ausdruck

$$S = -\kappa \left\{ \sum_s [\lg(1 - e^{-\alpha^s})] - An - \frac{B}{c} \bar{E} \right\}. \quad (12)$$

Wir haben nun die Temperatur des Systems zu berechnen. Zu dem Zweck wenden wir die Definitionsgleichung der Entropie auf eine unendlich kleine isopyknische Erwärmung an und erhalten

$$d\bar{E} = TdS = -\kappa T \left\{ \sum_s \frac{d\alpha^s}{1 - e^{-\alpha^s}} - n dA - \frac{\bar{E}}{c} dB - Bd \left(\frac{\bar{E}}{c} \right) \right\},$$

was mit Rücksicht auf (9), (6) und (7) ergibt

$$d\bar{E} = \kappa T B d \left(\frac{\bar{E}}{c} \right) = \kappa T \frac{B}{c} d\bar{E}$$

oder

$$\frac{1}{\kappa T} = \frac{B}{c}. \quad (13)$$

Damit ist auch die Temperatur indirekt durch die Energie und die übrigen gegebenen Größen ausgedrückt. Aus (12) und (13) folgt noch, daß die freie Energie F des Systems gegeben ist durch

$$F = \bar{E} - TS = \kappa T \left\{ \lg \sum_s (1 - e^{-\alpha^s}) - An \right\}. \quad (14)$$

Für den Druck p des Gases ergibt sich hieraus

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\kappa T \frac{\bar{E}}{c} \frac{\partial B}{\partial V} = -\bar{E} \frac{\partial \lg c}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}. \quad (15)$$

Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, daß die Beziehung zwischen der kinetischen Energie und dem Druck genau gleich herauskommt wie in der klassischen Theorie, wo sie aus dem Virialsatz abgeleitet wird.

§ 4. Die klassische Theorie als Grenzfall.

Vernachlässigt man die Einheit gegenüber e^{α^s} , so erhält man die Ergebnisse der klassischen Theorie; aus dem folgenden wird sich bald ergeben, unter was für Bedingungen diese Vernachlässigung berechtigt ist. Gemäß (11), (9), (13) ist dann die mittlere Zahl n^s der Moleküle pro Zelle gegeben durch

$$n^s = e^{-\alpha^s} = e^{-A} \cdot e^{-\frac{E^s}{\kappa T}}. \quad (11a)$$

Die Zahl der Moleküle, deren Energie in dem Elementarbereich dE^s liegt, ist also gemäß (8) gegeben durch

$$\frac{3}{2} c^{-\frac{3}{2}} e^{-A} e^{-\frac{E}{\kappa T}} E^{\frac{1}{2}} dE, \quad (11b)$$

im Einklang mit der klassischen Theorie. Gleichung (6) liefert demnach bei Anwendung derselben Vernachlässigung

$$e^A = \pi^{\frac{3}{2}} h^{-3} \frac{V}{n} (2 m \kappa T)^{\frac{3}{2}}. \quad (16)$$

Für Wasserstoffgas von Atmosphärendruck ist diese Größe etwa gleich $6 \cdot 10^4$, also sehr groß gegen 1. Hier liefert also die klassische Theorie noch eine recht gute Näherung. Der Fehler nimmt aber mit wachsender Dichte und mit sinkender Temperatur erheblich zu und ist für Helium in der Gegend des kritischen Zustandes recht beträchtlich; allerdings kann dann von einem idealen Gase durchaus nicht mehr die Rede sein.

Wir berechnen nun aus (12) die Entropie für unseren Grenzfall. Indem man in (12) $\lg(1 - e^{-\alpha^s})$ durch $-e^{-\alpha^s}$ und dies durch $-\frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}$ ersetzt, erhält man unter Berücksichtigung von (6a)

$$S = \nu R \lg \left[e^{\frac{5}{2}} \frac{V}{h^3 n} (2 \pi m \kappa T)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (17)$$

wobei ν die Anzahl der Mole, R die Konstante der Zustandsgleichung der idealen Gase bedeutet. Dies Ergebnis über den Absolutwert der Entropie steht im Einklang mit wohlbekanntem Ergebnissen der Quantenstatistik.

Nach der hier gegebenen Theorie ist das NERNSTSche Theorem für ideale Gase erfüllt. Zwar lassen sich unsere Formeln auf extrem tiefe Temperaturen nicht unmittelbar anwenden, weil wir bei ihrer Ableitung vorausgesetzt haben, daß die p_s^s sich nur relativ unendlich wenig ändern, wenn s sich um 1 ändert. Indessen erkennt man unmittelbar, daß die Entropie beim absoluten Nullpunkt verschwinden muß. Denn dann befinden sich alle Moleküle in der ersten Zelle; für diesen Zustand gibt es aber nur eine einzige Verteilung der Moleküle im Sinne unserer Zählung. Hieraus folgt unmittelbar die Richtigkeit der Behauptung.

§ 5. Die Abweichung von der Gasgleichung der klassischen Theorie.

Unsere Ergebnisse bezüglich der Zustandsgleichung sind in folgenden Gleichungen, enthalten:

$$n = \sum_{\sigma} \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (18) \quad (\text{vgl. (6a)})$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} pV = c \sum_{\sigma} \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (19) \quad (\text{vgl. (7a) und (15)})$$

$$\alpha^s = A + \frac{c s^{\frac{2}{3}}}{\kappa T} \quad (20) \quad (\text{vgl. (9) und (13)})$$

$$c = \frac{E^s}{s^{\frac{2}{3}}} = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}}. \quad (21) \quad (\text{vgl. (8)})$$

Diese Ergebnisse wollen wir nun umformen und diskutieren. Aus den Überlegungen des § 4 geht hervor, daß die Größe e^{-A} , welche wir mit λ bezeichnen wollen, kleiner als 1 ist. Sie ist ein Maß für die »Entartung« des Gases. Wir können nun (18) und (19) in Form von Doppelsummen so schreiben

$$n = \sum_{s\tau} \lambda^\tau e^{-\frac{\sigma s^3 \tau}{\kappa T}} \quad (18a)$$

$$\bar{E} = c \sum_{s\tau} s^3 \lambda^\tau e^{-\frac{\sigma s^3 \tau}{\kappa T}}, \quad (19a)$$

wobei über τ für alle σ von 1 bis ∞ zu summieren ist.

Wir können die Summation über s ausführen, indem wir sie durch eine Integration von 0 bis ∞ ersetzen. Dies ist gestattet wegen der langsamen Veränderlichkeit der Exponentialfunktion mit σ . Wir erhalten so:

$$n = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\kappa T}{c}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^\tau \quad (18b)$$

$$\bar{E} = c \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{\kappa T}{c}\right)^{\frac{5}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^\tau. \quad (19b)$$

(18b) bestimmt den Entartungsparameter λ als Funktion von V , T und n , (19b) hieraus die Energie und damit auch den Druck des Gases.

Die allgemeine Diskussion dieser Gleichungen kann so geschehen, daß man die Funktion aufsucht, welche die Summe in (19b) durch die Summe in (18b) ausdrückt. Allgemein erhält man durch Division

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \frac{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^\tau}{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^\tau}. \quad (22)$$

Die mittlere Energie des Gasmoleküls bei der Temperatur (sowie der Druck) ist also stets geringer als der klassische Wert, und zwar ist der die Reduktion ausdrückende Faktor desto kleiner, je größer der Entartungsparameter λ ist.

Dieser selbst ist gemäß (18b) und (21) eine bestimmte Funktion von $\left(\frac{V}{n}\right)^{\frac{2}{3}} mT$.

Ist λ so klein, daß λ^2 gegen 1 vernachlässigt werden darf, so erhält man

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \left[1 - 0.0318 h^3 \frac{n}{V} (2\pi m \kappa T)^{-\frac{3}{2}} \right]. \quad (22a)$$

Wir überlegen nun noch, in welcher Weise die MAXWELLSche Zustandsverteilung durch die Quanten beeinflusst wird. Entwickelt man (11) unter Berücksichtigung von (20) nach Potenzen von λ , so erhält man

$$n^s = \text{konst} e^{-\frac{Es}{\kappa T}} \left(1 + \lambda e^{-\frac{Es}{\kappa T}} + \dots \right). \quad (23)$$

Die Klammer drückt den Quanteneinfluß auf das MAXWELLSche Verteilungsgesetz aus. Man sieht, daß die langsamen Moleküle gegenüber den raschen häufiger sind, als es gemäß MAXWELLS Gesetz der Fall wäre.

Zum Schluß möchte ich auf ein Paradoxon aufmerksam machen, dessen Auflösung mir nicht gelingen will. Es hat keine Schwierigkeit, nach der hier angegebenen Methode auch den Fall der Mischung zweier verschiedener Gase zu behandeln. In diesem Falle hat jede Molekülsorte ihre besonderen »Zellen«. Daraus ergibt sich dann die Additivität der Entropien der Komponenten des Gemisches. Jede Komponente verhält sich also bezüglich Molekülenergie, Druck und statistischer Verteilung, wie wenn sie allein vorhanden wäre. Ein Gemisch von den Molekülzahlen n_1, n_2 , dessen Moleküle erster und zweiter Art sich beliebig wenig (im besonderen bezüglich der Molekülmasse m_1, m_2) voneinander unterscheiden, liefert also bei gegebener Temperatur einen anderen Druck und eine andere Zustandsverteilung als ein einheitliches Gas von der Molekülzahl $n_1 + n_2$ von praktisch derselben Molekülmasse und demselben Volumen. Dies erscheint aber so gut wie unmöglich.

P. Ehrenfest

Überreicht vom Verfasser.

SITZUNGSBERICHTE 1925.
DER PREUSSISCHEN I.
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 8. Januar.

Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.
Zweite Abhandlung.
VON A. EINSTEIN.

Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.

Zweite Abhandlung.

VON A. EINSTEIN.

In einer neulich in diesen Berichten (XXII 1924, S. 261) erschienenen Abhandlung wurde unter Anwendung einer von Hrn. D. BOSE zur Ableitung der PLANCKSchen Strahlungsformel erdachten Methode eine Theorie der »Entartung« idealer Gase angegeben. Das Interesse dieser Theorie liegt darin, daß sie auf die Hypothese einer weitgehenden formalen Verwandtschaft zwischen Strahlung und Gas gegründet ist. Nach dieser Theorie weicht das entartete Gas von dem Gas der mechanischen Statistik in analoger Weise ab wie die Strahlung gemäß dem PLANCKSchen Gesetze von der Strahlung gemäß dem WIENSchen Gesetze. Wenn die BOSESche Ableitung der PLANCKSchen Strahlungsformel ernst genommen wird, so wird man auch an dieser Theorie des idealen Gases nicht vorbeigehen dürfen; denn wenn es gerechtfertigt ist, die Strahlung als Quantengas aufzufassen, so muß die Analogie zwischen Quantengas und Molekülgas eine vollständige sein. Im folgenden sollen die früheren Überlegungen durch einige neue ergänzt werden, die mir das Interesse an dem Gegenstande zu steigern scheinen. Der Bequemlichkeit halber schreibe ich das Folgende formal als Fortsetzung der zitierten Abhandlung.

§ 6. Das gesättigte ideale Gas.

Bei der Theorie des idealen Gases scheint es eine selbstverständliche Forderung, daß Volumen und Temperatur einer Gasmenge willkürlich gegeben werden können. Die Theorie bestimmt dann die Energie bzw. den Druck des Gases. Das Studium der in den Gleichungen (18), (19), (20), (21) enthaltenen Zustandsgleichung zeigt aber, daß bei gegebener Molekülzahl n und gegebener Temperatur T das Volumen nicht beliebig klein gemacht werden kann. Gleichung (18) verlangt nämlich, daß für alle s $\alpha^s \geq 0$ sei, was gemäß (20) bedeutet, daß $A \geq 0$ sein muß. Dies bedeutet, daß in der in diesem Falle gültigen Gleichung (18b) $\lambda (= e^{-A})$ zwischen 0 und 1 liegen muß. Aus (18b) folgt demnach, daß die Zahl der Moleküle in einem solchen Gas bei gegebenem Volumen V nicht größer sein kann als

$$n = \frac{(2\pi m \kappa T)^{\frac{3}{2}} V}{h^3} \sum_s \tau^{-\frac{3}{2}}. \quad (24)$$

Was geschieht nun aber, wenn ich bei dieser Temperatur $\frac{n}{V}$ (z. B. durch isothermische Kompression) die Dichte der Substanz noch mehr wachsen lasse?

Ich behaupte, daß in diesem Falle eine mit der Gesamtdichte stets wachsende Zahl von Molekülen in den 1. Quantenzustand (Zustand ohne kinetische Energie) übergeht, während die übrigen Moleküle sich gemäß dem Parameterwert $\lambda = 1$ verteilen. Die Behauptung geht also dahin, daß etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungsvolumen. Es tritt eine Scheidung ein; ein Teil »kondensiert«, der Rest bleibt ein »gesättigtes ideales Gas« ($A = 0 \lambda = 1$).

Daß die beiden Teile in der Tat ein thermodynamisches Gleichgewicht bilden, sieht man ein, indem man zeigt, daß die »kondensierte« Substanz und das gesättigte ideale Gas pro Mol dieselbe PLANCKSche Funktion $\Phi = S - \frac{\bar{E} + pV}{T}$ haben. Für die »kondensierte« Substanz verschwindet Φ , weil S , E und V einzeln verschwinden¹. Für das »gesättigte Gas« hat man nach (12) und (13) für $A = 0$ zunächst

$$S = -z \sum_s \lg(1 - e^{-\epsilon_s}) + \frac{E}{T}. \quad (25)$$

Die Summe kann man als Integral schreiben und durch partielle Integration umformen. Man erhält so zunächst

$$\sum_s = - \int_0^\infty s \cdot \frac{e^{-\frac{\epsilon s^{\frac{3}{2}}}{zT}}}{1 - e^{-\frac{\epsilon s^{\frac{3}{2}}}{zT}}} \cdot \frac{2}{3} \frac{\epsilon s^{-\frac{1}{2}}}{zT} ds,$$

oder gemäß (8) und (11) und (15)

$$\sum_s = - \frac{2}{3} \int_0^\infty n_s E^s ds = - \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{zT} = - \frac{pV}{zT}. \quad (26)$$

Aus (25) und (26) folgt also für das »gesättigte ideale Gas«

$$S = \frac{\bar{E} + pV}{T}$$

oder — wie es für die Koexistenz des gesättigten idealen Gases mit der kondensierten Substanz erforderlich ist —

$$\Phi = 0. \quad (27)$$

Wir gewinnen also den Satz:

Nach der entwickelten Zustandsgleichung des idealen Gases gibt es bei jeder Temperatur eine maximale Dichte in Agitation befindlicher Moleküle.

¹ Der »kondensierte« Teil der Substanz beansprucht kein besonderes Volumen, da er zum Druck nichts beiträgt.

Bei Überschreitung dieser Dichte fallen die überzähligen Moleküle als unbewegt aus (»kondensieren« ohne Anziehungskräfte). Das Merkwürdige liegt darin, daß das »gesättigte ideale Gas« sowohl den Zustand maximaler möglicher Dichte bewegter Gasmoleküle als auch diejenige Dichte repräsentiert, bei welcher das Gas mit dem »Kondensat« im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Ein Analogon zum »übersättigten Dampf« existiert also beim idealen Gas nicht.

§ 7. Vergleich der entwickelten Gastheorie mit derjenigen, welche aus der Hypothese von der gegenseitigen statistischen Unabhängigkeit der Gasmoleküle folgt.

VON Hrn. EHRENFEST und anderen Kollegen ist an BOSES Theorie der Strahlung und an meiner analogen der idealen Gase gerügt worden, daß in diesen Theorien die Quanten bzw. Moleküle nicht als voneinander statistisch unabhängige Gebilde behandelt werden, ohne daß in unseren Abhandlungen auf diesen Umstand besonders hingewiesen worden sei. Dies ist völlig richtig. Wenn man die Quanten als voneinander statistisch unabhängig in ihrer Lokalisierung behandelt, gelangt man zum WIENSchen Strahlungsgesetz; wenn man die Gasmoleküle analog behandelt, gelangt man zur klassischen Zustandsgleichung der idealen Gase, auch wenn man im übrigen genau so vorgeht, wie BOSE und ich es getan haben. Ich will die beiden Betrachtungen für Gase einander hier gegenüberstellen, um den Unterschied recht deutlich zu machen, und um unsere Resultate mit denen der Theorie von unabhängigen Molekülen bequem vergleichen zu können.

Gemäß beiden Theorien ist die Zahl z_ν der »Zellen«, welche zu dem infinitesimalen Gebiet ΔE der Molekülenergie (im folgenden »Elementargebiet« genannt) gehören, gegeben durch

$$z_\nu = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \Delta E. \quad (2a)$$

Der Zustand des Gases sei (makroskopisch) dadurch definiert, daß angegeben wird, wie viele Moleküle n_ν in einem jeden solchen infinitesimalen Bereich liegen. Man soll die Zahl W der Realisierungsmöglichkeiten (PLANCKSche Wahrscheinlichkeit) des so definierten Zustandes berechnen,

a) nach BOSE:

Ein Zustand ist mikroskopisch dadurch definiert, daß angegeben wird, wie viele Moleküle in jeder Zelle sitzen (Komplexion). Die Zahl der Komplexionen für das ν -te infinitesimale Gebiet ist dann

$$\frac{(n_\nu + z_\nu - 1)!}{n_\nu! (z_\nu - 1)!} \quad (28)$$

Durch Produktbildung über alle infinitesimalen Gebiete erhält man die Gesamtzahl der Komplexionen eines Zustandes und daraus nach dem BOLZMANNschen Satze die Entropie

$$S = k \sum_\nu \left\{ (n_\nu + z_\nu) \lg (n_\nu + z_\nu) - n_\nu \lg n_\nu - z_\nu \lg z_\nu \right\}. \quad (29a)$$

(1*)

Daß bei dieser Rechnungsweise die Verteilung der Moleküle unter die Zellen nicht als eine statistisch unabhängige behandelt ist, ist leicht einzusehen. Es hängt dies damit zusammen, daß die Fälle, welche hier »Komplexionen« heißen, nach der Hypothese der unabhängigen Verteilung der einzelnen Moleküle unter die Zellen, nicht als Fälle gleicher Wahrscheinlichkeit anzusehen wären. Die Abzählung dieser »Komplexionen« verschiedener Wahrscheinlichkeit würde dann bei tatsächlicher statistischer Unabhängigkeit der Moleküle die Entropie nicht richtig ergeben. Die Formel drückt also indirekt eine gewisse Hypothese über eine gegenseitige Beeinflussung der Moleküle von vorläufig ganz rätselhafter Art aus, welche eben die gleiche statistische Wahrscheinlichkeit der hier als »Komplexionen« definierten Fälle bedingt.

b) nach der Hypothese der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle:

Ein Zustand ist mikroskopisch dadurch definiert, daß von jedem Molekül angegeben wird, in welcher Zelle es sitzt (Komplexion). Wie viele Komplexionen gehören zu einem makroskopisch definierten Zustand? Ich kann n_v bestimmte Moleküle auf

$$z_v^{n_v}$$

verschiedene Weisen auf die z_v Zellen des v -ten Elementargebietes verteilen. Ist die Zuteilung der Moleküle auf die Elementargebiete schon in bestimmter Weise vorgenommen, so gibt es also im ganzen

$$\prod (z_v^{n_v})$$

verschiedene Verteilungen der Moleküle über alle Zellen. Um die Zahl der Komplexionen im definierten Sinne zu erhalten, muß nun dieser Betrag noch multipliziert werden mit der Anzahl

$$\frac{n!}{\prod n_v!}$$

der möglichen Zuordnungen aller Moleküle an die Elementargebiete bei gegebenen n_v . Das Boltzmannsche Prinzip ergibt dann für die Entropie den Ausdruck

$$S = z \left\{ n \lg n + \sum (n_v \lg z_v - n_v \lg n_v) \right\}. \quad (29b)$$

Das erste Glied dieses Ausdruckes hängt nicht von der Wahl der makroskopischen Verteilung ab, sondern nur von der Gesamtzahl der Moleküle. Bei der Vergleichung der Entropien verschiedener makroskopischer Zustände desselben Gases spielt dies Glied die Rolle einer belanglosen Konstante, welche wir weglassen können. Wir müssen sie weglassen, wenn wir — wie es in der Thermodynamik üblich ist — erreichen wollen, daß die Entropie bei gegebenem innerem Zustand des Gases der Anzahl der Moleküle proportional sei. Wir haben also

$$S = z \sum n_v (\lg z_v - \lg n_v) \quad (29c)$$

zu setzen. Man pflegt dies Weglassen des Faktors $n!$ in W bei Gasen gewöhnlich dadurch zu begründen, daß man Komplexionen, die aus einander

durch bloßes Vertauschen gleichartigen Molekülen entstehen, nicht als verschiedenen betrachtet und deshalb nur einmal rechnet.

Nun haben wir für beide Fälle das Maximum von S aufzusuchen unter den Nebenbedingungen

$$E = \sum E_\nu n_\nu = \text{konst.}$$

$$n = \sum n_\nu = \text{konst.}$$

Im Falle a) ergibt sich:

$$n_\nu = \frac{z_\nu}{e^{\alpha + \beta E_\nu} - 1}, \quad (30a)$$

was abgesehen von der Bezeichnungsweise mit (13) übereinstimmt. Im Falle b) ergibt sich

$$n_\nu = z_\nu e^{-\alpha - \beta E_\nu}. \quad (30b)$$

In beiden Fällen ist hierbei $\beta \times T = 1$.

Man sieht ferner, daß im Falle b) das MAXWELLSche Verteilungsgesetz herauskommt. Die Quantenstruktur macht sich hier nicht bemerkbar (wenigstens nicht bei unendlich großem Gesamtvolumen des Gases). Man sieht nun leicht, daß Fall b) mit dem NERNSTschen Theorem unvereinbar ist. Um nämlich den Wert der Entropie beim absoluten Nullpunkt der Temperatur für diesen Fall zu berechnen, hat man (29c) für den absoluten Nullpunkt zu berechnen. Bei diesem werden sich alle Moleküle im ersten Quantenzustand befinden. Wir haben also

$$n_\nu = 0 \text{ für } \nu \neq 1$$

$$n_1 = n$$

$$z_1 = 1$$

zu setzen. (29c) liefert also für $T = 0$

$$S = -n \lg n. \quad (31)$$

Es ist also bei der Berechnungsweise b) ein Widerspruch gegen die Aussage des NERNSTschen Theorems vorhanden. Dagegen steht die Berechnungsweise a) mit dem NERNSTschen Theorem im Einklang, wie man sofort sieht, wenn man bedenkt, daß beim absoluten Nullpunkt im Sinne der Berechnungsweise a) nur eine einzige Komplexion vorhanden ist ($W = 1$). Die Betrachtungsweise b) führt nach dem Dargelegten entweder zu einem Verstoß gegen das NERNSTsche Theorem oder zu einem Verstoß gegen die Forderung, daß die Entropie bei gegebenem innerem Zustand der Molekülzahl proportional sein muß. Aus diesen Gründen glaube ich, daß der Berechnungsweise a) (d. h. BOSES statistischem Ansatz) der Vorzug gegeben werden muß, wenn sich die Bevorzugung dieser Berechnungsweise anderen gegenüber auch nicht a priori erweisen läßt. Dies Ergebnis bildet seinerseits eine Stütze für die Auffassung von der tiefen Wesensverwandtschaft zwischen Strahlung und Gas, indem dieselbe statistische Betrachtungsweise, welche zur PLANCKSchen Formel führt, in ihrer Anwendung auf ideale Gase die Übereinstimmung der Gastheorie mit dem NERNSTschen Theorem herstellt.

§ 8. Die Schwankungseigenschaften des idealen Gases.

Ein Gas vom Volumen V kommuniziere mit einem solchen gleicher Natur von unendlich großem Volumen. Beide Volumina seien durch eine Wand getrennt, welche nur Moleküle vom infinitesimalen Energiegebiet ΔE durchlassen, Moleküle von anderer kinetischer Energie aber reflektiert. Die Fiktion einer solchen Wand ist der der quasi-monochromatisch durchlässigen Wand auf dem Gebiete der Strahlungstheorie analog. Es wird nach der Schwankung Δ_v der Molekülzahl n_v gefragt, welche zu dem Energiegebiet ΔE gehört. Dabei wird angenommen, daß ein Energieaustausch zwischen Molekülen verschiedener Energiegebiete innerhalb V nicht stattfindet, so daß Schwankungen von Molekülzahlen, die zu Energien außerhalb ΔE gehören, nicht stattfinden mögen.

Sei \bar{n}_v der Mittelwert der zu ΔE gehörigen Moleküle, $\bar{n}_v + \Delta_v$ der Momentanwert. Dann liefert (29a) den Wert der Entropie in Funktion von Δ_v , indem man in diese Gleichung $\bar{n}_v + \Delta_v$ statt \bar{n}_v einsetzt. Geht man bis zu quadratischen Gliedern, so erhält man

$$S = \bar{S} + \frac{\partial \bar{S}}{\partial \Delta_v} \Delta_v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2.$$

Eine ähnliche Relation gilt für das unendlich große Restsystem, nämlich

$$S^o = \bar{S}^o - \frac{\partial \bar{S}^o}{\partial \Delta_v} \Delta_v.$$

Das quadratische Glied ist hier relativ unendlich klein wegen der relativ unendlichen Größe des Restsystems. Bezeichnet man die Gesamtentropie mit

$\Sigma (= S + S^o)$, so ist $\frac{\partial \Sigma}{\partial \Delta_v} = 0$, weil im Mittel Gleichgewicht besteht. Man erhält also für die Gesamtentropie durch Addition dieser Gleichungen die Relation

$$\Sigma = \bar{\Sigma} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2. \tag{32}$$

Nach dem BOLTZMANNschen Prinzip erhält man hieraus für die Wahrscheinlichkeit der Δ_v das Gesetz

$$dW = \text{konst } e^{\frac{S}{z}} d\Delta_v = \text{konst } e^{\frac{1}{2z} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta_v^2} \Delta_v^2} d\Delta_v.$$

Hieraus folgt für das mittlere Schwankungsquadrat

$$\Delta_v^2 = \frac{z}{\left(-\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \Delta_v^2}\right)}. \tag{33}$$

Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf (29a)

$$\bar{\Delta}_v^2 = \bar{n}_v + \frac{n_v^2}{z_v}. \tag{34}$$

Dies Schwankungsgesetz ist dem der quasi-monochromatischen PLANCKSchen Strahlung vollkommen analog. Wir schreiben es in der Form

$$\left(\frac{\Delta_\nu}{n_\nu}\right)^2 = \frac{1}{n_\nu} + \frac{1}{z_\nu}. \quad (34a)$$

Das Quadrat der mittleren relativen Schwankung der Moleküle der hervorgehobenen Art setzt sich aus zwei Summanden zusammen. Der erste wäre allein vorhanden, wenn die Moleküle voneinander unabhängig wären. Dazu kommt ein Anteil des mittleren Schwankungsquadrates, der von der mittleren Moleküldichte gänzlich unabhängig ist und nur durch das Elementargebiet ΔE und das Volumen bestimmt ist. Er entspricht bei der Strahlung den Interferenzschwankungen. Man kann ihn auch beim Gase in entsprechender Weise deuten, indem man dem Gase in passender Weise einen Strahlungsvorgang zuordnet und dessen Interferenz-Schwankungen berechnet. Ich gehe näher auf diese Deutung ein, weil ich glaube, daß es sich dabei um mehr als um eine bloße Analogie handelt.

Wie einem materiellen Teilchen bzw. einem System von materiellen Teilchen ein (skalares) Wellenfeld zugeordnet werden kann, hat Hr. E. DE BROGLIE in einer sehr beachtenswerten Schrift¹ dargetan. Einem materiellen Teilchen von der Masse m wird zunächst eine Frequenz ν_0 zugeordnet gemäß der Gleichung

$$mc^2 = h\nu_0. \quad (35)$$

Das Teilchen ruhe nun in bezug ein galileisches System K' , in welchem wir eine überall synchrone Schwingung von der Frequenz ν_0 denken. Relativ zu einem System K , in bezug auf welches K' mit der Masse m mit der Geschwindigkeit v längs der (positiven) X-Achse bewegt ist, existiert dann ein wellenartiger Vorgang von der Art

$$\sin\left(2\pi\nu_0 \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right).$$

Frequenz ν und Phasengeschwindigkeit V dieses Vorgangs sind also gegeben durch

$$\nu = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (36)$$

$$V = \frac{c^2}{v} \quad (37)$$

¹ LOUIS DE BROGLIE. Thèses. Paris. (Edit. Musson & Co.), 1924. In dieser Dissertation findet sich auch eine sehr bemerkenswerte geometrische Interpretation der BOHR-SOMMERFELDSchen Quantenregel.

10 Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 8. Januar 1925

v ist dann — wie Hr. DE BROGLIE gezeigt hat — zugleich die Gruppengeschwindigkeit dieser Welle. Es ist ferner interessant, daß die Energie $\frac{mc^2}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}}$ des

Teilchens gemäß (35) und (36) gerade gleich $h\nu$ ist, im Einklang mit der Grundrelation der Quantentheorie.

Man sieht nun, daß so einem Gase ein skalares Wellenfeld zugeordnet werden kann, und ich habe mich durch Rechnung davon überzeugt, daß $\frac{1}{Z}$ das mittlere Schwankungsquadrat dieses Wellenfeldes ist, soweit es dem von uns oben untersuchten Energiebereich ΔE entspricht.

Diese Überlegungen werfen Licht auf das Paradoxon, auf welches am Ende meiner ersten Abhandlung hingewiesen ist. Damit zwei Wellenzüge merkbar interferieren können, müssen sie bezüglich V und v nahezu übereinstimmen. Dazu ist gemäß (35), (36), (37) nötig, daß v sowie m für beide Gase nahezu übereinstimmen. Die zwei Gasen von merklich verschiedener Molekülmasse zugeordneten Wellenfelder können daher nicht merklich miteinander interferieren. Daraus kann man folgern, daß sich gemäß der hier vorliegenden Theorie die Entropie eines Gasgemisches genau so additiv aus derjenigen der Gemischbestandteile zusammensetzt wie gemäß der klassischen Theorie, wenigstens solange die Molekulargewichte der Komponenten einigermaßen voneinander abweichen.

§ 9. Bemerkung über die Viskosität der Gase bei tiefen Temperaturen.

Nach den Betrachtungen des vorigen Paragraphen scheint es, daß mit jedem Bewegungsvorgang ein undulatorisches Feld verknüpft sei, ebenso wie mit der Bewegung der Lichtquanten das optische undulatorische Feld verknüpft ist. Dies undulatorische Feld — dessen physikalische Natur einstweilen noch dunkel ist, muß sich im Prinzip nachweisen lassen durch die ihm entsprechenden Bewegungserscheinungen. So müßte ein Strahl von Gasmolekülen, der durch eine Öffnung hindurchgeht, eine Beugung erfahren, die der eines Lichtstrahles analog ist. Damit ein derartiges Phänomen beobachtbar sei, muß die Wellenlänge λ einigermaßen vergleichbar sein mit den Dimensionen der Öffnung. Aus (35), (36) und (37) folgt nun für gegen c kleine Geschwindigkeiten

$$\lambda = \frac{V}{v} = \frac{h}{mv} \tag{38}$$

Dies λ ist für Gasmoleküle, die sich mit thermischen Geschwindigkeiten bewegen, stets außerordentlich klein, sogar meist erheblich kleiner als der Moleküldurchmesser σ . Daraus folgt zunächst, daß an die Beobachtung dieser Beugung an herstellbaren Öffnungen bzw. Schirmen gar nicht zu denken ist.

Es zeigt sich aber, daß bei tiefen Temperaturen für die Gase Wasserstoff und Helium λ von der Größenordnung von σ wird, und es scheint in der Tat, daß sich beim Reibungskoeffizienten der Einfluß geltend mache, den wir nach der Theorie erwarten müssen.

Trifft nämlich ein Schwarm mit der Geschwindigkeit v bewegter Moleküle ein anderes Molekül, das wir uns der Bequemlichkeit halber als unbewegt vorstellen, so ist dies vergleichbar mit dem Fall, daß ein Wellenzug von gewisser Wellenlänge λ ein Blättchen von dem Durchmesser 2σ trifft. Es tritt dabei eine (Fraunhofersche) Beugungserscheinung ein, welche gleich ist jener, die von einer gleich großen Öffnung geliefert würde. Große Beugungswinkel treten dann auf, wenn λ von der Größenordnung σ oder größer ist. Es werden also außer der nach der Mechanik auftretenden Stoßablenkung dann auch noch mechanisch nicht begreifbare Ablenkungen der Moleküle von ähnlicher Häufigkeit wie erstere auftreten, welche die freie Weglänge verkleinern. Es wird also in der Nähe jener Temperatur ziemlich plötzlich ein beschleunigtes Sinken der Viskosität mit sinkender Temperatur einsetzen. Eine Abschätzung jener Temperatur gemäß der Beziehung $\lambda = \sigma$ liefert für H_2 56° , für He 40° . Natürlich sind dies ganz rohe Schätzungen; dieselben können aber durch exaktere Rechnungen ersetzt werden. Es handelt sich hier um eine neue Deutung der von P. GÜNTHER auf NERNST'S Veranlassung bei Wasserstoff gewonnenen experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von der Temperatur, zu deren Erklärung NERNST bereits eine quantentheoretische Betrachtung ersonnen hat¹.

§ 10. Zustandsgleichung des gesättigten idealen Gases. Bemerkungen zur Theorie der Zustandsgleichung der Gase und zur Elektronentheorie der Metalle.

Im § 6 wurde gezeigt, daß für ein mit »kondensierter Substanz« im Gleichgewicht befindliches ideales Gas der Entartungsparameter λ gleich 1 ist. Konzentration, Energie und Druck des mit Bewegung ausgestatteten Teiles der Moleküle sind dann gemäß (18b), (22) und (15) durch T allein bestimmt. Es gelten also die Gleichungen

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2.615}{Nh^3} (2\pi m \kappa T)^{-3/2} = 1.12 \cdot 10^{-13} (MRT)^{-3/2} \quad (39)$$

$$\frac{E}{n} = \frac{1.348}{2.615} \cdot \kappa T \quad (40)$$

$$p = \frac{1.348}{2.615} RT \eta. \quad (41)$$

Dabei bedeutet: η die Konzentration in Molen,
 N die Zahl der Moleküle im Mol,
 M die Molmasse (Molekulargewicht).

Man findet mit Hilfe von (39), daß die wirklichen Gase keine solchen Werte der Dichte erreichen, daß das entsprechende ideale Gas gesättigt wäre. Jedoch ist die kritische Dichte des Heliums nur etwa fünfmal kleiner als die Sättigungsdichte η des idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Molekulargewicht. Bei Wasserstoff ist das entsprechende Verhältnis etwa 26. Da die

¹ Vgl. W. NERNST, Sitzungsber. 1919, VIII, S. 118. — P. GÜNTHER, Sitzungsber. 1920, XXXVI, S. 720.

wirklichen Gase also bei Dichten existieren, welche der Größenordnung nach der Sättigungsdichte nahekommen und gemäß (41) die Entartung den Druck erheblich beeinflusst, so wird sich, wenn die vorliegende Theorie richtig ist, ein nicht unerheblicher Quanteneinfluß auf die Zustandsgleichung bemerkbar machen; insbesondere wird man untersuchen müssen, ob so die Abweichungen von dem VAN DER VAALSchen Gesetz der übereinstimmenden Zustände erklärt werden können¹.

Übrigens wird man auch erwarten müssen, daß das im vorigen Paragraphen genannte Beugungsphänomen, welches ja bei tiefen Temperaturen eine scheinbare Vergrößerung des wahren Molekülvolumens erzeugt, die Zustandsgleichung beeinflusse.

Es gibt einen Fall, in welchem die Natur das gesättigte ideale Gas möglicherweise im wesentlichen realisiert hat, nämlich bei den Leitungselektronen im Innern der Metalle. Die Elektronentheorie der Metalle hat bekanntlich das Verhältnis zwischen elektrischer und thermischer Leitfähigkeit mit bemerkenswerter Näherung quantitativ erklärt (DRUDE-LORENTZsche Formel) unter der Annahme, daß im Innern der Metalle freie Elektronen vorhanden seien, welche sowohl die Elektrizität als die Wärme leiten. Trotz dieses großen Erfolges wird aber jene Theorie gegenwärtig nicht für zutreffend gehalten, unter anderem deshalb, weil sie der Tatsache nicht gerecht werden konnte, daß die freien Elektronen zur spezifischen Wärme des Metalles keinen merklichen Beitrag liefern. Diese Schwierigkeit verschwindet aber, wenn man die vorliegende Theorie der Gase zugrunde legt. Aus (39) folgt nämlich, daß die Sättigungskonzentration der (bewegten) Elektronen bei gewöhnlicher Temperatur etwa gleich $5.5 \cdot 10^{-5}$ ist, so daß nur ein verschwindend kleiner Teil der Elektronen zur thermischen Energie einen Beitrag liefern könnte. Die mittlere thermische Energie pro an der thermischen Bewegung teilnehmendem Elektron ist dabei etwa halb so groß wie gemäß der klassischen Molekulartheorie. Wenn nur sehr kleine Kräfte vorhanden sind, welche die nicht bewegten Elektronen in ihrer Ruhelage festhalten, so ist auch begreiflich, daß diese an der elektrischen Leitung sich nicht beteiligen. Möglicherweise könnte sogar Wegfall dieser schwachen Bindungskräfte bei ganz tiefen Temperaturen die Supraleitfähigkeit bedingen. Die Thermokräfte würden auf Grund dieser Theorie überhaupt nicht begreiflich sein, solange man das Elektronengas als ideales Gas behandelt. Natürlich wäre einer solchen Elektronentheorie der Metalle nicht die MAXWELLSche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde zu legen, sondern diejenige des gesättigten idealen Gases nach vorliegender Theorie; aus (8), (9), (11) ergibt sich für diesen speziellen Fall:

$$dW = \text{konst} \frac{E^2 dE}{e^{uT} - 1} \quad (42)$$

¹ Dies ist nicht der Fall, wie ich nachträglich durch Vergleich mit der Erfahrung gefunden habe. Der gesuchte Einfluß wird durch molekulare Wechselwirkungen anderer Art verdeckt.

Beim Durchdenken dieser theoretischen Möglichkeit kommt man zu der Schwierigkeit, daß man zur Erklärung des gemessenen Leitvermögens der Metalle für Wärme und Elektrizität wegen der sehr geringen Volumdichte der Elektronen, die sich nach unseren Ergebnissen an der thermischen Agitation beteiligen, sehr große freie Weglängen annehmen muß (Größenordnung 10^{-3} cm). Auch scheint es nicht möglich zu sein, auf Grund dieser Theorie das Verhalten der Metalle gegenüber ultraroter Strahlung (Reflexion, Emission) zu begreifen.

§ 11. Zustandsgleichung des ungesättigten Gases.

Wir wollen nun die Abweichung der Zustandsgleichung des idealen Gases von der klassischen Zustandsgleichung im ungesättigten Gebiet genauer betrachten. Wir knüpfen hierfür wieder an die Gleichungen (15), (18b) und (19b) an.

Wir setzen zur Abkürzung

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-3} \lambda^{\tau} = y(\lambda)$$

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-5} \lambda^{\tau} = z(\lambda)$$

und stellen uns die Aufgabe, z als Funktion von y auszudrücken ($z = \Phi(y)$). Die Lösung dieser Aufgabe, welche ich Hrn. J. GROMMER verdanke, beruht auf folgendem allgemeinen Satz (LAGRANGE):

Unter der in unserem Falle erfüllten Bedingung, daß y und z für $\lambda = 0$ verschwinden, und daß y und z in einem gewissen Bereich um den Nullpunkt reguläre Funktionen von λ sind, besteht für hinreichend kleine y die TAYLORsche Entwicklung

$$z = \sum_{\nu=1}^{\nu=\infty} \left(\frac{d^{\nu} z}{d \lambda^{\nu}} \right)_{\lambda=0} \frac{y^{\nu}}{\nu!}, \tag{43}$$

wobei die Koeffizienten aus den Funktionen $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ vermöge der Rekursionsformel dargestellt werden können

$$\frac{d^{\nu} z}{d y^{\nu}} = \frac{d}{d \lambda} \left(\frac{d^{\nu-1} z}{d y^{\nu-1}} \right) \frac{d y}{d \lambda}. \tag{44}$$

Man erhält so in unserem Falle die bis $\lambda = 1$ konvergente und zur Ausrechnung bequeme Entwicklung

$$z = y - 0.1768 y^2 - 0.0034 y^3 - 0.0005 y^4.$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein

$$\frac{z}{y} = F(y).$$

14 Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 8. Januar 1925

Dann gelten für das ungesättigte ideale Gas, d. h. zwischen $y = 0$ und $y = 2.615$ die Beziehungen

$$\frac{E}{n} = \frac{3}{2} \kappa T F(y) \quad (19c)$$

$$p = RT \eta F(y); \quad (22c)$$

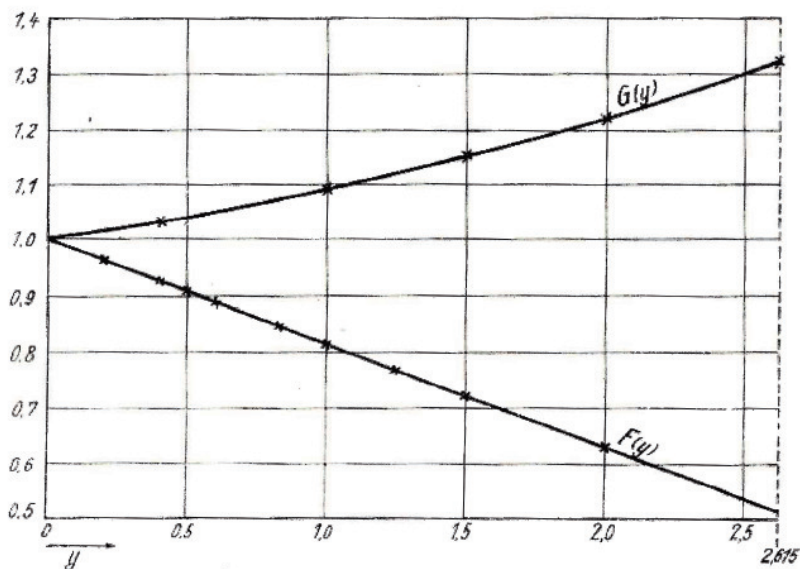
wobei gesetzt ist

$$y = \frac{h^3}{(2\pi m \kappa T)^2} \frac{n}{V} = \frac{h^3 N \eta}{(2\pi M R T)^2} \quad (18c)$$

Aus (19b) erhält man für die auf das Mol bezogene spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v :

$$c_v = \frac{3}{2} R \left(F(y) - \frac{3}{2} y F'(y) \right) = \frac{3}{2} R G(y).$$

Wir geben zur leichteren Übersicht eine graphische Darstellung der Funktionen $F(y)$ und $G(y)$



Berücksichtigt man den annähernd linearen Verlauf von $F(y)$, so ergibt sich für p die gute Näherungsgleichung

$$p = RT \eta \left[1 - 0.186 \frac{h^3 N \eta}{(2\pi M R T)^2} \right] \quad (22d)$$

Dezember 1924.

Ausgegeben am 9. Februar.

Berlin, gedruckt in der Reichsdruckerei.