

---

---

SITZUNGSBERICHTE

1925.

I.

DER PREUSSISCHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

Sitzung der physikalisch-mathematischen Klasse vom 8. Januar.

Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.

Zweite Abhandlung.

VON A. EINSTEIN.

---

---

Sonderabdruck.

Verlag der Akademie der Wissenschaften.  
In Kommission bei Walter de Gruyter u. Co.

(Preis *ℛℳ* 0.50)

45.1

530.12  
E359  
SPEC.  
PM



# 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

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

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  $\Phi$ , weil  $S$ ,  $E$  und  $V$  einzeln verschwinden<sup>1</sup>. Für das »gesättigte Gas« hat man nach (12) und (13) für  $A = 0$  zunächst

$$S = -\kappa \sum_s \lg(1 - e^{-\alpha^s}) + \frac{\bar{E}}{T}. \quad (25)$$

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

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

oder gemäß (8) und (11) und (15)

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

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.

<sup>1</sup> 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  $z_\nu$  der »Zellen«, welche zu dem infinitesimalen Gebiet  $\Delta E$  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  $n_\nu$  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  $\nu$ -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

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

(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  $n_\nu$  bestimmte Moleküle auf

$$z_\nu^{n_\nu}$$

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

$$\prod (z_\nu^{n_\nu})$$

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

$$\frac{n!}{\prod n_\nu!}$$

der möglichen Zuordnungen aller Moleküle an die Elementargebiete bei gegebenen  $n_\nu$ . Das BOLTZMANNsche Prinzip ergibt dann für die Entropie den Ausdruck

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

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

$$S = x \sum_\nu n_\nu (\lg z_\nu - \lg n_\nu) \quad (29c)$$

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 verschieden betrachtet und deshalb nur einmal rechnet.

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

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum E_\nu n_\nu = \text{konst.} \\ n &= \sum n_\nu = \text{konst.}\end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned}n_\nu &= 0 \text{ für } \nu \neq 1 \\ n_1 &= n \\ z_1 &= 1\end{aligned}$$

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  $\Delta E$  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  $\Delta_v$  der Molekülzahl  $n_v$  gefragt, welche zu dem Energiegebiet  $\Delta E$  gehört. Dabei wird angenommen, daß ein Energieaustausch zwischen Molekülen verschiedener Energiegebiete innerhalb  $V$  nicht stattfindet, so daß Schwankungen von Molekülzahlen, die zu Energien außerhalb  $\Delta E$  gehören, nicht stattfinden mögen.

Sei  $n_v$  der Mittelwert der zu  $\Delta E$  gehörigen Moleküle,  $n_v + \Delta_v$  der Momentanwert. Dann liefert (29a) den Wert der Entropie in Funktion von  $\Delta_v$ , indem man in diese Gleichung  $n_v + \Delta_v$  statt  $n_v$  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

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

Nach dem BOLTZMANNschen Prinzip erhält man hieraus für die Wahrscheinlichkeit der  $\Delta_v$  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

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

Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf (29a)

$$\overline{\Delta_v^2} = n_v + \frac{n_v^2}{z_v}. \quad (34)$$

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 hervor-gehobenen 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  $\Delta E$  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 Schrift<sup>1</sup> dargetan. Einem materiellen Teilchen von der Masse  $m$  wird zunächst eine Frequenz  $\nu_0$  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  $\nu_0$  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  $\nu$  und Phasengeschwindigkeit  $V$  dieses Vorgangs sind also gegeben durch

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

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

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

$v$  ist dann — wie Hr. DE BROGLIE gezeigt hat — zugleich die Gruppengeschwindigkeit dieser Welle. Es ist ferner interessant, daß die Energie  $\frac{m c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$  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  $\frac{1}{Z_\nu}$  das mittlere Schwankungsquadrat dieses Wellenfeldes ist, soweit es dem von uns oben untersuchten Energiebereich  $\Delta E$  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  $\nu$  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  $\lambda$  einigermaßen vergleichbar sein mit den Dimensionen der Öffnung. Aus (35), (36) und (37) folgt nun für gegen  $c$  kleine Geschwindigkeiten

$$\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{h}{m v}. \quad (38)$$

Dies  $\lambda$  ist für Gasmoleküle, die sich mit thermischen Geschwindigkeiten bewegen, stets außerordentlich klein, sogar meist erheblich kleiner als der Moleküldurchmesser  $\sigma$ . 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  $\lambda$  von der Größenordnung von  $\sigma$  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  $\lambda$  ein Blättchen von dem Durchmesser  $2\sigma$  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  $\lambda$  von der Größenordnung  $\sigma$  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  $H_2$   $56^\circ$ , für He  $40^\circ$ . 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 NERNSTS Veranlassung bei Wasserstoff gewonnenen experimentellen Ergebnisse über die Abhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von der Temperatur, zu deren Erklärung NERNST bereits eine quantentheoretische Betrachtung ersonnen hat<sup>1</sup>.

### § 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  $\lambda$  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

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2.615}{Nh^3} (2\pi m \kappa T)^{\frac{3}{2}} = 1.12 \cdot 10^{-15} (MRT)^{\frac{3}{2}} \quad (39)$$

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

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

Dabei bedeutet:  $\eta$  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  $\eta$  des idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Molekulargewicht. Bei Wasserstoff ist das entsprechende Verhältnis etwa 26. Da die

<sup>1</sup> 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 können<sup>1</sup>.

Übrigens wird man auch erwarten müssen, daß das im vorigen Paragraphen genannte Beugungsphänomen, welches ja bei tiefen Temperaturen eine scheinbare Vergrößerung des wahren Molekylvolumens 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:

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

<sup>1</sup> 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

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau} = y(\lambda)$$

$$\sum_{\tau=1}^{\tau=\infty} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^{\tau} = z(\lambda)$$

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  $\lambda$  sind, besteht für hinreichend kleine  $y$  die TAYLORsche Entwicklung

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

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

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

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

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

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

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

$$p = RT_{\eta} F(y); \quad (22c)$$

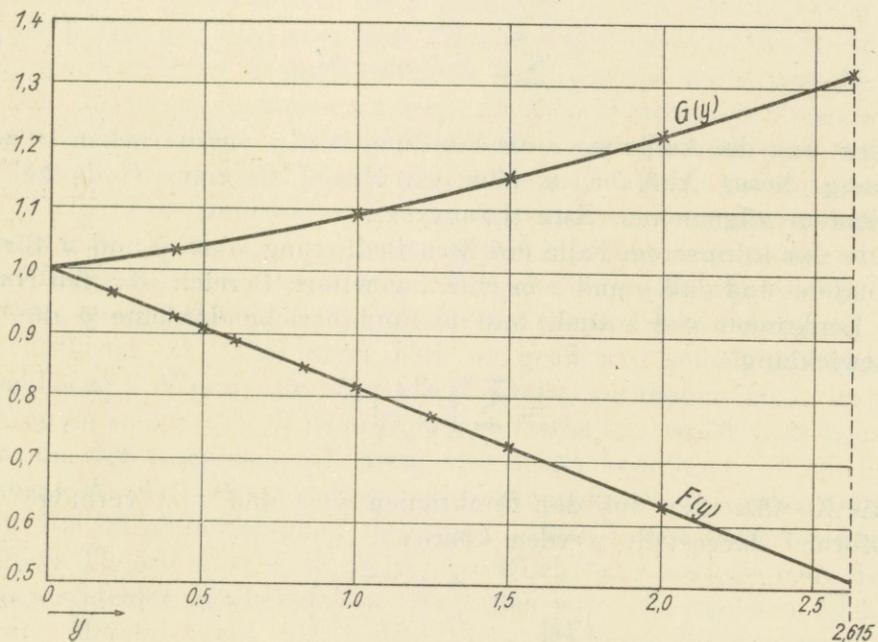
wobei gesetzt ist

$$y = \frac{h^3}{(2\pi m \times T)^{\frac{3}{2}}} \frac{n}{V} = \frac{h^3 N_{\eta}}{(2\pi MRT)^{\frac{3}{2}}}. \quad (18c)$$

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

$$p = RT_{\eta} \left[ 1 - 0.186 \frac{h^3 N^4_{\eta}}{(2\pi MRT)^{\frac{3}{2}}} \right]. \quad (22d)$$

Dezember 1924.

Ausgegeben am 9. Februar.



# Sonderabdrucke aus den Sitzungsberichten 1922—1925.

Verlag der Akademie der Wissenschaften.  
In Kommission bei Walter de Gruyter u. Co.

## Physikalisch-mathematische Klasse.

A. OSTROWSKI: Singularitäten TAYLORScher und DIRICHLETScher Reihen . . . . .	<i>R.M.</i> 0.50
G. PÓLYA: Singuläre Punkte DIRICHLETScher Reihen . . . . .	» 0.50
ZIMMERMANN: Die Größen $s$ und $t$ der Knicktheorie . . . . .	» 0.50
FICK: Über die Zwischenrippenmuskeln . . . . .	» 0.50
SCHOTTKY: Über die Gleichung $U^2((du)^2 + (dv)^2) + W^2(dw)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2$ . . . . .	» 1.00
W. NERNST und W. NODDACK: Zur Theorie photochemischer Vorgänge . . . . .	» 0.50
J. EGGERT und W. NODDACK: Zur Prüfung des photochemischen Äquivalentgesetzes. II . . . . .	» 0.50
SCHUR: Zahlentheorie und algebraische Funktionen . . . . .	» 0.50
EINSTEIN: Zur affinen Feldtheorie . . . . .	» 0.50
HELLMANN: Über den Ursprung der volkstümlichen Wetterregeln (Bauernregeln) . . . . .	» 1.00
A. OSTROWSKI: Über Potenzreihen, die überkonvergente Abschnittsfolgen besitzen . . . . .	» 0.50
ZIMMERMANN: Die Formänderungen gekrümmter Stäbe durch Druck . . . . .	» 0.50
H. RADEMACHER: Über die Anwendung der VIGGO BRUNSchen Methode . . . . .	» 0.50
FICK: Über die Maßverhältnisse der Hand (2 Tafeln) . . . . .	» 1.00
E. GEHRCKE und E. LAU: Das Viellinienspektrum des Wasserstoffs. II. Mitteilung. (1 Tafel) . . . . .	» 0.50
RUBNER: Die Beziehung des Kolloidzustandes der Gewebe für den Ablauf des Wachstums . . . . .	» 0.50
ZIMMERMANN: Die Knickfestigkeit von Stäben mit nicht gerader Achse . . . . .	» 1.00
HABERLANDT: Ausbleiben der Reduktionsteilung in Samenanlagen (1 Tafel) . . . . .	» 0.50
HELLMANN: Physiognomie des Regens in der gemäßigten und in der Tropenzone . . . . .	» 1.00
SCHMIDT: Über den JORDANSchen Kurvensatz . . . . .	» 0.50
v. LAUE: Theorie der von glühenden Metallen ausgesandten positiven Ionen u. Elektronen . . . . .	» 0.50
PLANCK: Die Energieschwankungen bei der Superposition periodischer Schwingungen } . . . . .	» 0.50
PLANCK: Bemerkung zur Quantenstatistik der Energieschwankungen . . . . .	} . . . . .
EINSTEIN: Bietet die Feldtheorie Möglichkeiten für die Lösung des Quantenproblems? . . . . .	» 0.50
W. KOLHÖRSTER: Intensitäts- u. Richtungsmessungen d. durchdringenden Strahlung (1 Tafel) . . . . .	» 0.50
CARATHÉODORY: Zur Axiomatik der speziellen Relativitätstheorie . . . . .	» 0.50
KEIBEL: Zum Kopfproblem . . . . .	» 0.50
LUDENDORFF: Über die Radialgeschwindigkeit von $\epsilon$ Aurigae . . . . .	» 1.00
CORRENS: Über den Einfluß des Alters der Keimzellen. I. . . . .	» 1.50
SCHOTTKY: Über die Harmonie des Thetasystems. 1. Mitteilung . . . . .	» 0.50
HELLMANN: Untersuchungen über die jährliche Periode der Niederschläge in Europa . . . . .	» 1.00
ZIMMERMANN: Die Knickfestigkeit offener und geschlossener Stabzüge (Stabringe) . . . . .	» 0.50
MÜLLER-BRESLAU: Versuche mit auf Biegung und Knickung beanspruchten Flugzeugholmen . . . . .	» 0.50
BIEBERBACH: Über die konforme Kreisabbildung nahezu kreisförmiger Bereiche . . . . .	» 0.50
SCHUR: Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie . . . . .	» 1.00
S. VALENTINER und M. RÖSSIGER: Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung . . . . .	» 0.50
RUBNER: Über die Bildung der Körpermasse im Tierreich . . . . .	» 1.00
PENCK: Das Hauptproblem der physischen Anthropogeographie . . . . .	» 0.50
EINSTEIN: Quantentheorie des einatomigen idealen Gases . . . . .	» 0.50
ZIMMERMANN: Die Knickfestigkeit gekrümmter Stäbe mit elastischer Einspannung . . . . .	» 0.50
SCHUR: Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie. II . . . . .	» 1.—
HABERLANDT: Zur Entwicklungsphysiologie des Spaltöffnungsapparates . . . . .	» 0.50
H. WEYL: Zur Theorie der Darstellung der einfachen kontinuierlichen Gruppen . . . . .	» 0.50
SCHUR: Neue Anwendungen der Integralrechnung auf Probleme der Invariantentheorie. III . . . . .	» 0.50
EINSTEIN: Quantentheorie des einatomigen idealen Gases. Zweite Abhandlung . . . . .	» 0.50

**Die Preise verstehen sich in Reichsmark.**