

Quantentheorie des einatomigen idealen Gases

Zweite Abhandlung.

in diesen Berichten (XII 1924. S. 261)

In einer neuerlich verfassten Abhandlung wurde unter Anwendung einer von Herrn D. Bose zur Ableitung der Planck'schen Strahlungsformel erdachten Methode eine Theorie des "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 Planck'schen Gesetze von der Strahlung gemäß dem Wien'schen Gesetze. Wenn die Bose'sche Ableitung der Planck'schen Strahlungsformel nun 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 bisherigen Überlegungen durch einige neue ergänzt werden, die mir das Interesse an dem Gegenstande zu steigern scheinen. Der Begrenztheit halber schreibe ich das Folgende formal als Fortsetzung der zitierten Abhandlung.

§ 6. Das gesetzte 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 Moleküldichte und gegebener Temperatur das Volumen nicht beliebig klein gemacht werden kann. Gleichung (18) verlangt nämlich, dass für alle $s \geq 0$ sei, was gemäß (20) bedeutet, dass $A \geq 0$ sein muss. Dies bedeutet, dass in der in diesem Falle gültigen Gleichung (18b) $\lambda_{\text{zwischen } 0 \text{ und } 1}$ liegen muss. Aus (18b) folgt demnach, dass die Zahl der Moleküle in einem ^{solchen Gas bei} gegebenem Volumen V nicht größer sein kann als

$$n = \frac{(2\pi m k T)^{\frac{3}{2}}}{h^3} V \sum_{t=1}^{\infty} t^{-\frac{3}{2}} \dots \quad (24)$$

Was geschieht nun aber, wenn ich bei dieser Temperatur u. d. z. B. durch isothermische Kompression die Dichte der Substanz noch mehr wachsen lasse?

Ihr behauptete, dass in diesem Falle eine nur der Gesamtdichte stets wechselnde Zahl von Molekülen in den 1. Quantenzustand (Zustand ohne kinetische Energie) übergeht, während die übrigen Moleküle sich gemäss dem Parameter-Wert $\lambda = 1$ verteilen. Die Behauptung geht also dahin, dass etwas Ähnliches eintritt wie beim isothermen Komprimieren eines Dampfes über das Sättigungs-Volumen. Es tritt eine Trennung ein; ein Teil „kondensiert“, der Rest bleibt ein „gesättigtes ideales Gas“ ($A = 0 \lambda = 1$).

Dass die beiden Teile in der That ein thermodynamisches Gleichgewicht bilden, sieht man ein, indem man zeigt, dass „Kondensierte“ Moleküle $\text{Stot}^{\text{Substanz}}$ und das ~~Stot~~ gesättigte ideal Gas dieselbe Planck'sche Funktion $\tilde{\Phi} = S - \frac{\tilde{E} + pV}{T}$ haben. Für die „kondensierte“ Substanz verschwindet $\tilde{\Phi}$, weil S, \tilde{E} und V einzeln verschwinden.^x Für das „gesättigte Gas“ hat man nach (72) zunächst

$$S = -k \sum_s \ln(1 - e^{-\alpha_s}) + \frac{\tilde{E}}{T} \quad \dots \dots (25)$$

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

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

oder gemäss (8) und (11) und (15)

$$\sum_s = -\frac{2}{3} \int_0^\infty n_s \tilde{E}^3 ds = -\frac{2}{3} \frac{\tilde{E}}{KT} = -\frac{pV}{KT} \quad \dots \dots (26)$$

Aus (25) und (26) folgt also für das „gesättigte ideale Gas“

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

oder — wie es für die Existenz des gesättigten idealen Gases mit der Kondensationsfähigkeit erforderlich ist —

$$\tilde{\Phi} = 0 \quad \dots \dots (27)$$

^x Die gesamte Sättigung der „kondensierte“ Teil der Substanz beansprucht kein besonderes Volumen, da er zum Druck nichts beiträgt.

Wir gewinnen also den Satz:

Nach der entwickelten Zustandsgesetzmäßigkeit des idealen Gases gibt es bei jeder Temperatur eine maximale Gasdichte im Agitation befindlicher Moleküle. Bei dieser Dichte fallen die übrigen Moleküle als unbewegt aus, kondensieren "ohne Anziehungskräfte". Das Merkwürdige liegt darin, dass das gesättigte ^{übersättigtes} ideale Gas sowohl dem Gas (maximaler möglicher Dichte) als auch derjenigen Dichte repräsentiert, bei welcher das Gas mit dem "Kondensat" im thermodynamischen Gleichgewicht ist. Eine Analogie zu einem übersättigten Dampf existiert also beim idealen Gas nicht.

§ 2. Vergleich der entwickelten Gastheorie mit jenen, welche aus der Hypothese von der statistischen Unabhängigkeit der einzelnen Gasmoleküle folgt.

Von Herrn Ehrenfest und anderen Kollegen ist am Boedd's Theorie der Strahlung und an meinen analogen der idealen Gase gezeigt worden, dass die Quanten ^{gegenständig} zu 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 Wien'schen Strahlungsgesetz; wenn man die Gasmoleküle analog behandelt, gelangt man zur klassischen Zustandsgesetzmäßigkeit der idealen Gase, auch wenn man im übrigen genau so vorgeht, wie Boedd und ich es gethan haben. Ich will die beiden Betrachtungen für Gase einander hier gegenüberstellen, um den Unterschied recht deutlich zu machen, und mir unsere Resultate mit denen der Theorie von unabhängigen Molekülen begneuen vergleichen zu können.

Zwischen beiden Theorien ist die Zahl Z_ν der "Zellen", welche in dem infinitesimalen Gebiet dE der Molekülernergie ^(im Folgenden Elementar-Gebiet genannt) gehören, gegeben durch

$$Z_\nu = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE \dots \quad (2a)$$

Der Zustand des Gases sei (makroskopisch) dadurch definiert, dass angegeben wird, wieviele Moleküle N_ν ^{in jedem} in einem solchen infinitesimalen Bereich liegen.

(Drückt 'seine Wahrscheinlichkeit',
Man soll die Zahl der Realisierungs - Möglichkeiten des so definierten
Zustandes berechnen.

a) nach Bose:

Zustand mikroskopisch
Eine mikroskopische Verteilung ist dadurch definiert, dass angegeben wird,
wieviel Moleküle in jeder Zelle sitzen (Komplexeion). Die Zahl der Komplexeionen
für das v -te Elementargebiet ist dann

$$\frac{(n_v + z_v - 1)!}{n_v! (z_v - 1)!} \dots \quad (28)$$

Durch Produktbildung über alle infinitesimalen Gebiete erhält man die
Gesamtzahl der Komplexeionen eines Zustandes und daraus nach dem
Boltzmann'schen Satze die Entropie

$$S = k \sum_v (n_v + z_v) \lg (n_v + z_v) - n_v \lg n_v - z_v \lg z_v \dots \quad (29a)$$

Dass bei dieser Rechnungsweise die Verteilung der Moleküle unter die
Zellen keines nicht als eine statistisch unabhängige behandelt ist,
ist leicht einzusehen. Es hängt dies damit zusammen, dass die Fälle,
welche hier "Komplexeionen" heißen nach der Hypothese der unabhängigen
Verteilung der Moleküle unter die Zellen, nicht als Fälle gleicher
Wahrscheinlichkeit angesehen werden. Die Abzählung dieser "Komplexeionen"
verschiedener Wahrscheinlichkeit würde dann die Entropie nicht richtig
ergeben. Die Formel drückt also indirekt eine gewisse Hypothese
über die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle von vorläufig ganz
rätselhafter Art aus, welche eben die gleiche statistische Wahrscheinlich-
keit der hier als "Komplexeionen" definierten Fälle bedingt.

b) nach der Hypothese der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle:

Eine mikroskopische Zustand ist mikroskopisch dadurch definiert, dass
von jedem Molekül angegeben wird, in welcher Zelle es sitzt (Komplexeion).
Wieviel Komplexeionen gehören zu einem makroskopisch definierten Zustand?
Hier kann n_v bestimmte Moleküle auf

$$z_v^{n_v}$$

verschiedene Weisen auf ^{die z_v Zellen} das v -te Elementargebiet verteilen. Ist die Verteilung
der Moleküle auf die Elementargebiete schon in bestimmter Weise vor-

genommen, so gibt es also im Ganzen

$$\overline{N}(z_r^{n_r})$$

verschiedene Verteilungen der Moleküle ~~auf alle~~^{über alle} Zellen. Um die Zahl der Komplexeinheiten im definierten Sinn zu erhalten, muss man deren Betrag noch multipliziert werden mit der Anzahl

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

der Möglichen Zuordnungen aller Moleküle ~~wieder~~^{an} die Elementargebiete bei gegebenem n_r . Das Boltzmann'sche Prinzip ergibt dann für die Entropie den Ausdruck

$$S = K \sum_r \{ n_r \ln n_r + (n_r \ln z_r - n_r \ln n_r) \} \dots \dots \quad (29b)$$

Das erste Glied dieses Ausdrucks 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 zu setzen

$$S = K \sum_r n_r (\ln z_r - \ln n_r) \dots \dots \quad (29c)$$

Muss aufgeht dies Weglassen des Faktors n_r : in W bei Gasen gewöhnlich dadurch zu setzen. Man beginnt, dass man Komplexeinheiten, die aus einander durch bloes Vertauschen von eisernen Atomen entstehen, nicht als verschieden betracht und deshalb füre beide Fälle, nur einmal rechnet.

Nun haben wir das Maximum von S aufzusuchen unter den Nebenbedingungen

$$\bar{\epsilon} = \sum_r \epsilon_r n_r = \text{konst.}$$

$$n = \sum_r n_r = \text{konst.}$$

Im Falle a) ergibt sich:

$$n_r = \frac{Z \#}{e^{\alpha + \beta \epsilon_r} - 1}, \dots \dots \quad (30a)$$

was abgesehen von der Bezeichnungswise mit (3) übereinstimmt.

Im Falle b) ergibt sich

$$n_r = z_r e^{-\alpha - \beta \theta} \quad \dots \dots \quad (306)$$

In beiden Fällen ist hierbei $\beta kT = 1$.

Man sieht ferner, dass im Falle b) das Maxwell'sche Verteilungsgesetz herauskommt. Die Quantenstruktur macht sich hier nicht (nur jetzt nicht im unendlich grossen Gesamtvolumen des Gasen) bemerkbar. Man sieht nun leicht, dass Fall b) mit dem Norst'schen Theorem unvereinbar ist. Um nämlich den Wert der Entropie beim absoluten Nullpunkt der Temperatur für diesen Fall zu berechnen, hat man (24c) für den absoluten Nullpunkt zu berechnen. Bei diesem werden viele alle Moleküle im ersten Quantenzustand befinden. Wir haben also ~~se~~ $\frac{1}{2}$

$$n_v = 0 \text{ for } v \neq 1$$

$$n_1 = n$$

$$Z_1 = 1$$

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

$$S = -n \ln n. \quad \dots \dots \dots (31).$$

Es ist also bei ^{der} dieser Berechnungsweise ^{b)} ein Widerspruch gegen die Aussage des Nernst'schen Theorems vorhanden. Dagegen steht die Berechnungsweise a) mit dem Nernst'schen Theorem im Einklang, wie man sofort sieht, wenn man bedenkt, dass beim absoluten Nullpunkt im Falle der Berechnungsweise a) nur eine einzige Komplektion vorhanden ist ($W=1$).
Zur Hauptsatz des Betrachtungsweise b) führt also nach dem Durchgelegten entweder zu einem Verstoß gegen das Nernst'sche Theorem oder zu einem Verstoß gegen die Forderung, dass die Entropie bei gegebener innerer Zustand der Molekülzahl proportional sein muss, (d.h. Basis statistischen Ansatzes) aus dieser Gründen glaube ich, dass die Berechnungsweise a) der Vorzug gegeben werden muss, wenn sich dieser Berechnungsweise nicht auch nicht ergänzen kann. Dieses Ergebnis bildet seinerseits eine Stütze für die Richtigkeit von der tiefen Wesens-Verwandtschaft zwischen Strahlung und Gas, in dem dieselbe statistische Betrachtungsweise, welche zur Planck'schen Formel führt, in ihrer Anwendung auf ideale Gase die Überprüfung der Gastheorie mit selbstständig gestützt wird dem Nernst'schen Theorem herstellt.

§ 8. Die Schwankeungs-Eigenschaften des idealen Gases. vom Volumen

Ein Gaskommunikat ist einem solchen gleicher Natur von unendlichem grossem Volumen. Beide Volumina seien durch eine Wand getrennt, welche nur Moleküle vom ^{infinitesimalen} Energie-Gebiet ΔE durchlassen, Moleküle von anderer kinetischer Energie aber reflektiert. Die Funktion einer solchen Wand ist ~~sich~~ der der quasi-monochromatisch durchlässigen Wand auf dem Gebiete der Strahlungstheorie analog. Es wird nach der Schwankeung S_v der Molekülganz n_v gefragt, welche zu dem Energiegebiet ΔE gehört. Dabei wird angenommen, dass ein Energieaustausch zwischen Molekülen verschiedener Energie-Gebiete innerhalb V nicht stattfinde, sodass Schwankeungen von Molekülgängen, die zu Energien außerhalb ΔE gehören, nicht stattfinden würden.

Sei n_v der Mittelwert der zu ΔE gehörigen Moleküle, $n_v + \Delta n_v$ der Momentanwert. Dann liefert (29a) den Wert der Entropie in Funktion von S_v , indem man in diese Gleichung $n_v + \Delta n_v$ statt n_v eingesetzt. Geht man bis zu quadratischen Gliedern, so erhält man

$$S = \bar{S} + \frac{\partial \bar{S}}{\partial S_v} \Delta n_v + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial S_v^2} \Delta n_v^2$$

Eine ähnliche Relation gilt für das unendlich grosse Restsystem, nämlich

$$\bar{S}^* = \bar{S}^x - \frac{\partial \bar{S}^x}{\partial S_v} \Delta n_v$$

Das quadratische Glied ist hier relativ unendlich klein wegen der unendlichen Größe des Restsystems. Bezeichnet man die Gesamt-Entropie mit Σ ($= S + S^*$), so ist $\frac{\partial \Sigma}{\partial S_v} = 0$, weil im Mittel Gleichgewicht besteht. Man erhält also für die Gesamtentropie durch Addition dieser Gleichungen die Relation

$$\Sigma = \bar{\Sigma} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial S_v^2} \Delta n_v^2 \quad \dots \dots \quad (32)$$

Nach dem Boltzmann'schen Prinzip erhält man hieraus für die Wahrscheinlichkeit des S_v das Gesetz

$$dW = \text{Kons} e^{\frac{S}{k} dS_v} = \text{Kons} e^{\frac{1}{2k} \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial S_v^2} \Delta n_v^2} dS_v$$

Hieraus folgt für das mittlere Schwankeungsquadrat

$$\overline{\Delta n_v^2} = \frac{k}{\left(-\frac{\partial \bar{S}}{\partial S_v} \right)} \quad \dots \dots \quad (33)$$

Hieraus ergibt sich mit Rücksicht auf (29a)

$$\overline{\Delta_{\nu}^2} = n_{\nu} + \frac{n_{\nu}^2}{Z_{\nu}} \dots \dots \dots (34)$$

Dies Schwingungsgesetz ist dem der quasi-monochromatischen Planck'schen Strahlung vollkommen analog. Wir schreiben es in der Form

$$\left(\frac{\Delta_{\nu}}{n_{\nu}} \right)^2 = \frac{1}{n_{\nu}} + \frac{1}{Z_{\nu}} \dots \dots (34a)$$

Das Quadrat der mittleren relativen Schwingung 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 Schwingungsquadrates, der von der mittleren Moleküldeichte gänglich abhängig ist und im Falle nur durch das Elementarvolumen bestimmt ist. Er entspricht bei der Strahlung den Interferenz-Schwingungen. Man kann ihn auch beim Gase in entsprechender Weise deuten, indem man dem Gase in passender Weise einen Strahlungsorgang zuordnet und dessen Interferenz-Schwingungen berechnet. Ich gehe näher auf diese Deutung ein, weil ich glaube, dass es sich dabei um mehr als nur eine Analogie handelt.

Wie einem materiellen Testlochen bzw. materiellen Teilchen ein Mittelpunkt zugeordnet werden kann, hat Herr E. de Broglie in einer sehr beachtenswerten Schrift^x dargestellt. Einem materiellen Testlochen von der Masse m wird zunächst eine Frequenz ν_0 zugeordnet gemäß der Gleichung

$$mc^2 = h\nu_0 \dots \dots (35)$$

Das Teilchen habe nun in bezug auf galilei'sches 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

^x Louis de Broglie. Theses. Paris. (Edit. Masson & Co.) 1924. In dieser Dissertation findet sich auch eine sehr bemerkenswerte geometrische Interpretation der Bohr-Sommerfeld'schen Quanturegeln.

Länge der (positiven) X-Achse
während ist, existiert dann ein Wellenartiger Vorgang von der Art

$$\sin\left(2\pi v_0 \frac{t - \frac{v}{c^2}x}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}\right)$$

Frequenz v und Phasen- Geschwindigkeit V dieses Vorgangs sind also gegeben durch

$$v = \frac{v_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \dots \dots (36)$$

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

v ist dann - wie Herr de Broglie gezeigt hat - zugleich die Gruppen- geschwindigkeit dieser Welle. Es ist 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 unmittelbar, dass einem Gase ein skalares Wellenfeld zugeordnet ist, und ich habe mich durch Rechnungen davon überzeugt, dass $\frac{1}{Z_v}$ das mittlere Schwankeungsquadrat dieses Wellenfeldes ist, soweit es dem vor uns oben untersuchten Energie - ~~gesetz~~ Bereich $\pm \frac{c}{2}$ entspricht. -

Auf Grund dieser Überlegungen können wir auch das Paradoxon lösen, auf welches am Ende meines ersten Abhandlung hingewiesen ist. Damit zwei Wellen ^{zwei} ~~einzelne~~ merkbar interferieren können, müssen sie bezüglich V und v nahezu übereinstimmen. Dage ist gemäss (35), (36), (37) notiz, dass v_{max} ^{sowie für beide Gase} in Ordnung übereinstimmen. Die zwei Gase von merklich verschiedener Molekulmasse zugeordneten Wellenfelder ~~Strahlungen~~ können daher nicht merklich interferieren. Daraus kann man folgern, dass sich gemäss der hier vorliegenden Theorie die Entropie eines Gasgemisches genau so addiert als derjenigen der Gemisch-Bestandteile zusammensetzt wie gemäss der klassischen Theorie, wenigstens solange die Molekulargewichte der Komponenten einigemassen voneinander abweichen.

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

Nach den Betrachtungen des vorigen § scheint es, dass mit jedem Bewegungsvergang ein undulatorisches verknüpft sei, ähnlich wie eben 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 Beugungerscheinungen. So müsste ein Gasstrahl Strahl von Gasmolekülen, der durch eine Öffnung hindurchgeht, eine Beugung erfahren, die ~~dem~~ eines Lichtstrahles analog ist. Damit ein derartiges Phänomen beobachtbar sei, muss die Wellenlänge λ ⁽³⁵⁾ einigermaßen vergleichbar sein mit den Dimensionen der Öffnung. Aus (36) und (37) folgt nun für gegen c kleine Geschwindigkeiten

$$d = \frac{V}{v} = \frac{\hbar}{mv} \quad \dots \quad (38)$$

oder - man muss gemessen haben

Dass d ist für Gasmoleküle, die sich mit thermischen Geschwindigkeiten bewegen, stets außerordentlich klein, sogar unheilich kleiner als der Moleküldurchmesser σ . Daraus folgt zunächst, dass an die Beobachtung dieser Beugung an herstellbaren Öffnungen bzw. Fehlern gar nicht zu denken ist.

Es zeigt sich aber, dass bei tiefen Temperaturen für die Gase Wasserstoff und Helium d von der Größenordnung von 6 wird, und es scheint in der That, dass sich beim Reibungskoeffizienten der Einfluss geltend mache, den vor nach der Theorie erwarten müssen.

Treffs nämlich ^{ein Schwerpunkt} (mit der Geschwindigkeit v bewegter Moleküle anderes, das wir uns der Bequemlichkeit halber als unbewegt vorstellen, ^{meist}) vergleichbar mit dem Fall, ^{etwa} unbewegtes, so ist dieses ^{oder} ~~für~~ ^{gleich} vergleichbar mit dem Fall, dass ein Wellenzug von gewisser Wellenlänge λ ein reflektierendes Blättchen von dem Durchmesser 2σ trifft. Es tritt dabei eine (Fraunhofer'sche) Beugungsscheinung ein, welche äquivalent ist jener, die von einer gleich grossen Öffnung gefertigt wird. Große Beugungswinkel treten dann auf, wenn λ von der Größenordnung ^{oder größer ist} σ oder kleiner als 2σ ist. Es werden ^{aber} außer der nach der Mechanik auftretenden Stossablenkung ^{dann} auch noch mechanisch nicht begreifbare Ablenkungen ^{der Moleküle} (von ähnlicher Häufigkeit) als die Stossablenkungen auftreten, welche die freie Weglänge verkleinern.



Es wird also in der Nähe jener Temperatur ^{sinkender} plötzlich ein beschleunigtes Sinken der Viskosität mit der Temperatur einsetzen. Eine Abschätzung jener Temperatur gemäß der Beziehung $\lambda = 5$ liefert für H_2 56° , für He 40° . Natürlich sind dies ganz rohe Schätzungen; dieselben können aber durch exakte Rechnungen ersetzt werden. Es handelt sich hier um eine neue Deutung der von P. Grünther auf Nernst's Veranlassung ^{bei Wasserstoff experimentellen} gewonnenen Ergebnisse über die Abhängigkeit des Viskositätskoeffizienten von der Temperatur, zu deren Erklärung Nernst bereits eine quantentheoretische Betrachtung ersonnen hat.^x

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

In § 6 wurde gezeigt, dass für ein mit "kondensierter Substanz" im Gleichgewicht befindliches ideales Gas der Zustandungs-Parameter λ gleich 11 ist. Dichte, ~~Konzentration~~^{Energy} und Druck des mit Bewegung ausgestatteten Teiles der Moleküle sind dann ^{genau} ~~durch~~ ^{durch Hallein} (18b), (22) und (15) bestimmt. Es gelten also die Gleichungen

$$\eta = \frac{n}{NV} = \frac{2,615}{Nh^3} (2,5 m_K T)^{\frac{3}{2}} = \frac{7,12 \cdot 10^{-15}}{2,615} (MRT)^{\frac{3}{2}} \dots (39)$$

$$\frac{\bar{e}}{n} = \frac{1,348}{2,615} \cdot \frac{3}{2} KT \dots (40)$$

$$p = \frac{1,348}{2,615} RT \eta \dots (41)$$

Dabei bedeutet: η die Konzentration in Molen

N die Zahl der Moleküle im Mol

M die Mol-Masse (Molekulargewicht).

Es ergibt sich aus (39), dass die wirklichen Gase ^{für keine solchen Werte der Dichte erreichen,} ~~selbst bei Helium~~ dass das entsprechende ideale Gas gesättigt wäre. Tatsächlich ist die kritische Dichte des Heliums ^{nur} ~~etwa~~ ^{vielfach} ~~etwa~~ ^{etwas} mal kleiner als die ideale Sättigungsdichte η .

^xVgl. W. Nernst, Sitz. Ber. 1919, VIII, S. 118. —

P. Grünther, Sitz. Ber. 1920, XXXVI, S. 720.

des idealen Gases von gleicher Temperatur und gleichem Molekulargewicht.
 Bei Wasserstoff ist das entsprechende Verhältnis ^{etwa} (26). Da die wirklichen Gase also ^{nach}
^{bis} Dichten existieren, welche der Größenordnung (der Sättigungsdichte) nahe
^{und gemäß (41) die Entartung des Druckes erheblich beeinflusst,}
^{Komment so wird sich, wenn die vorliegende Theorie richtig ist, ein}
^{erheblicher Beobachtung zugänglicher Quanteneinfluss (bemerbar machen;}
^{insbesondere wird man untersuchen müssen, ob so die Abweichungen}
^{von dem Van der Waals' seien Gesetz der Übereinstimmenden Zustände}
^{erklärt werden können.}

Übrigens wird man auch erwarten müssen, dass das im vorigen § genannte Beugungsphänomen, welches ja bei tiefen Temperaturen eine reziproke Verringerung des wahren Molekülvolumens erzeugt, die Zustandsgleichung beeinflusse. —

Es gibt einen Fall, in welchem die Natur ~~des Fall des gesättigten - idealen~~
^{im Wesentlichen} Gases möglichst ^{seit} verrechnet 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 (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 diese Theorie gegenwärtig nicht für ^{jene} ^{unter anderem deshalb,} zutreffend gehalten, weil ^{die} die Thatsache nicht gerecht werden konnte, dass die freien Elektronen zur spezifischen Wärme des Metalls keinen merkbaren Beitrag liefern. Diese Schwierigkeit verschwindet aber ^{in der Hauptsache}, wenn man die vorliegende Theorie der Gase grundsätzlich legt. Aus (39) folgt nämlich, dass die Sättigungs-Konzentration der (bewegten) Elektronen bei gewöhnlicher Temperatur etwa gleich $5,5 \cdot 10^{-5}$ ist, sodass nur ein verschwindend kleiner Teil der Elektronen ^{könnte.} zur thermischen Energie einen Beitrag liefern. (Die mittlere thermische

* Dies ist nicht der Fall, wie ich nachträglich durch Rechnung gefunden habe. Vergleich mit der Erfahrung gefunden habe.

(an der thermischen Bewegung teilnehmenden)

Energie pro Elektron ist dabei etwa halb so gross wie gemäss der Maxwell-Klassischen Molekulartheorie. Wenn nun 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 Supra-Leitfähigkeit bedingen. Die Thermo-Kräfte würden auf Grund dieser Theorie überhaupt nicht begreiflich sein, solange man das Elektronengas als ideales Gas behandelt. deswegen kann man das Gas nicht als ideales Gas behandeln, da die Elektronen die Bindung zwischen den Atomen bestimmen.

die Theorie beruht darauf, dass das Gas die Natur des Metalls abhängt. Natürlich hängt nur solchen Theorie (nicht die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung zugrunde zu legen sondern diejenige des gesättigten idealen Gases nach vorliegender Theorie, aus (18), (91), (1) ergibt sich für diesen speziellen Fall.

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

Beim Durchdenken dieser theoretischen Möglichkeit kommt man zu der Schwierigkeit, dass man zur Erklärung des gemessenen Festvermögens der Metalle für Wärme und Elektrizität wegen der sehr geringen Volumendichte der Elektronen, die sich nach unseren Ergebnissen aus der thermischen Aktion beteiligen, sehr grosse freie Wege längen annehmen muss (Größenordnung 10^{-3} cm). Auch scheint es nicht möglich zu sein, auf Grund dieser Theorie das Verhalten der Metalle Strahlung (Reflexion, Emission) zu begreifen gegenüber ultravioletten elektromagnetischen Wellen zu begreifen.

(Volumen und Temperatur gleich)

Dann ist die Lösung von konzentriertem Salz und Wasser so dass
einander nicht miteinander vermischt werden kann.
der idealen Gase von gleicher Temperatur und gleicher Molekulargewicht.

§11 Zustandsgleichung des ungesättigten Gases.

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

Wir setzen ~~an~~ zur Abkürzung

$$\sum_{\tau=0}^{\infty} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^{\tau} = y(\lambda)$$

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

und stellen uns die Aufgabe z als Funktion von y ausdrücken ($z = \bar{P}(y)$). Die Lösung dieser Aufgabe, welche ich Herrn Dr. Grommer verdanke, beruht auf folgendem allgemeinen Satz (Bücher von Lagrange):

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

$$z = \sum_{v=1}^{v=\infty} \frac{y^v}{v!} \left\{ \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{d^{v-1}}{dy^{v-1}} \left[\frac{z'(\lambda)}{y} \right] \right] \right\}_{\lambda=0} \quad \dots \dots \checkmark$$

Die Klammer, in welcher nur Differenzierungen nach λ vorkommen, stellt den Ausdruck $\left[\frac{d^n z}{dy^n} \right]_{y=0}$ dar.

$$z = \sum_{v=1}^{v=\infty} \frac{\left(\frac{d^v z}{dy^v} \right)_{y=0} y^v}{v!} \quad \dots \dots (43)$$

wobei für α die Koeffizienten aus den Funktionen $y(\lambda)$ und $z(\lambda)$ durch die Rekursionsformel dargestellt werden können

$$\frac{d^v z}{dy^v} = \frac{\frac{d}{d\lambda} \left(\frac{d^{v-1} z}{dy^{v-1}} \right)}{\frac{dy}{d\lambda}} \quad \dots \dots (44)$$

Man erhält so in unserem Falle die bis $\lambda = 1$ konvergente Entwicklung

$$z = \cancel{y} - 0,1768 y^2 - 0,0034 y^3 - 0,0005 y^4 \dots$$

Wir führen nun die Bezeichnungen ein

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

Dann gelten für das ungesättigte ideale Gas, d. h. zwischen $y=0$ und $y=2,615$ die Beziehungen

$$\frac{\bar{G}}{n} = \frac{3}{2} k' T \bar{F}(y) \dots \dots \dots (19c)$$

$$pV = R T y \bar{F}(y) ; \dots \dots \dots (22c)$$

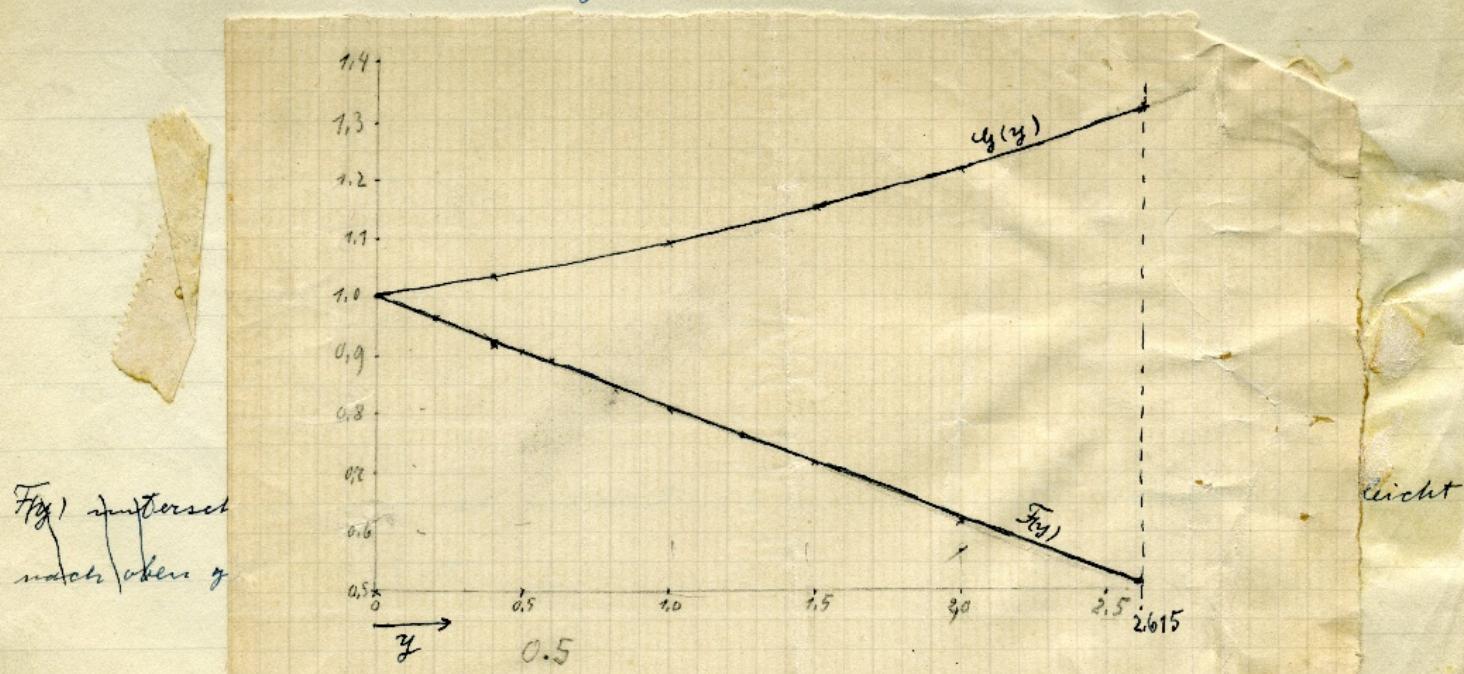
wobei gesetzt ist

$$y = \frac{h^3}{(2\pi m k' T)^{\frac{3}{2}}} \frac{n}{V} = \frac{h^3 N k'}{(2\pi M R T)^{\frac{3}{2}}} \dots \dots \dots (18c)$$

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

$$c_v = \frac{3}{2} R \left(\bar{F}(y) - \frac{3}{2} y \bar{F}'(y) \right) = \frac{3}{2} R \bar{G}(y) \dots \dots \dots (1)$$

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



Wir geben ^{$F(y)$} zur leichteren Übersicht eine graphische Darst
der Funktionen $F(y)$ und $G(y)$



$F(y)$ unterscheidet sich nur unbedeutend von einer Geraden
nach oben gekrümmt ist.

Berücksichtigt man den annähernd linearen Verlauf von Fig 1, so ergibt sich für ρ die gute Näherungsgleichung

$$\rho = R T \eta \left[1 - 0,186 \frac{h^3 N^4 n}{(3\pi MRT)^{\frac{3}{2}}} \right] \dots \dots (22d)$$

Dezember 1924.