

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0474

**LOG Titel:** 5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

absoluten Nullpunkt der Zähler Null, da dann die Kräfte infolge der verschwindenden kinetischen Energie rein statisch sind; um also den Wert des Bruches zu erhalten, hat man Zähler und Nenner zu differenzieren, also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0}.$$

Bryan 100 ergibt

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \sqrt{-\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial p}{\partial V}} = \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}}.$$

Daher 
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_{T=0} + \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{T=0}}.$$

Da  $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$  unmöglich unendlich werden kann<sup>19)</sup>, so verschwindet  $\frac{\partial S}{\partial V}$  bei hinreichend starkem Verschwinden von  $\gamma_p$  und  $\gamma_v$ .

### 5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln.

a) *Die Bedingungen des statistischen Gleichgewichts.* Im folgenden wollen wir eine statistische Deutung der abgeleiteten Formeln geben, ohne uns auf die schwierigen prinzipiellen Fragen der Statistik einzulassen, für die Art. IV 32 von P. u. T. Ehrenfest einzusehen ist.

Wir betrachten ein aus  $N$  Molekülen zusammengesetztes System.

Den Zustand eines Moleküls wollen wir durch einen Bildpunkt im sogenannten „ $\mu$ -Raum“ darstellen. Dessen Koordinaten seien die Lagenkoordinaten des Moleküls und (unter Abänderung der Ehrenfest'schen Definition) seine Energie. Der  $\mu$ -Raum sei irgendwie in Zellen, die wir fortlaufend mit  $r = 0, 1 \dots$  numerieren, geteilt, so daß jeder Zelle eine bestimmte mittlere Energie  $E_r$  des Moleküls und eine Lage innerhalb eines bestimmten Bereiches im dreidimensionalen Raum zukommt. Die Werte  $E_r$  hängen von den äußeren Umständen ab, die durch eine Reihe von Parametern  $a_i$  (Schwerefeld, Lage eines Stempels, elektrische Felder usw.) vollständig definiert seien.

Der Lage eines Moleküls in einer bestimmten Zelle kommt eine Wahrscheinlichkeit a priori  $G_r$  zu, wobei  $G_r$  (außer evtl. von  $r$ ) nur von der Natur des Systems abhängt. Im Fall der klassischen, stetigen

Theorie und punktförmiger Teilchen ist die Größe  $G = \Delta V \int_{E_r}^{E_r + \Delta E} dp dq dr$

bei beliebigen Zellen ( $\Delta V$  dreidimensionales Volumen,  $pqr$  Momente), in der Quantentheorie bei fest vorgegebenen Zellen  $= h^3$  in sogenannten nichtentarteten Problemen, bei entarteten nicht allgemein anwendbar.

19) Das ergäbe unendlich kleine Kompressibilität!

Die Zahl der Teilbereiche im dreidimensionalen Raum setzen wir<sup>20)</sup> für reine kondensierte Stoffe der Teilchenzahl proportional (jedes Teilchen nimmt sozusagen seinen Zellenanteil mit), für Gase und Lösungen von der Teilchenzahl unabhängig, aber dem Volumen proportional.

Ein „individueller“ Zustand ist nun bekannt, wenn von jedem Molekül die Lage im  $\mu$ -Raum bekannt ist. Liegen in der  $r^{\text{ten}}$  Zelle  $Nw_r$  Moleküle, so ist die relative Wahrscheinlichkeit

$$\prod_r (G_r^{Nw_r}).$$

Doch sind unsere makroskopischen Beobachtungen nur dadurch beeinflusst, wie viele, nicht welche Teilchen in jeder Zelle liegen. Eine Verteilung, die angibt, daß irgend  $Nw_r$  Teilchen in der  $r^{\text{ten}}$  Zelle liegen, läßt sich durch  $\frac{N!}{\Pi(Nw_r!)}$  verschiedene, aber gleichwahrscheinliche individuelle Zustände herstellen, ihre Wahrscheinlichkeit ist

$$W = \frac{N! \prod_r (G_r^{Nw_r})}{\Pi(Nw_r!)}.$$

Unter allen Verteilungen ist nun eine die wahrscheinlichste, und zwar ist sie, wenn man den  $w_r$  auch nur einen kleinen Spielraum läßt, im allgemeinen auch so überwiegend wahrscheinlich, daß man bloß mit ihr zu rechnen braucht. Der Bequemlichkeit halber bildet man  $\lg W$ , benützt die *Stirlingsche* Annäherungsformel und sucht das Maximum von

$$(20) \quad \lg W = - \sum (Nw_r \lg \frac{Nw_r}{G_r}) + \sum Nw_r + N \log N - N \\ = - \sum Nw_r \lg \frac{w_r}{G_r}$$

unter Festhaltung der Nebenbedingungen

$$(21) \quad 1 = \sum w_r.$$

$$(22) \quad U = N \sum E_r w_r,$$

Bezeichnen  $\frac{\psi'}{\Theta}$  und  $\Theta$  zwei noch unbekannte Funktionen der äußeren Parameter, so erhält man

$$(23) \quad \lg w_r = \lg G_r + \frac{\psi' - E_r}{\Theta}, \quad w_r = G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{\Theta}}.$$

20) In Wirklichkeit ist das wohl durch die Berücksichtigung der gegenseitigen Energie der Teilchen zu ersetzen (mündliche Bemerkung von Herrn W. Pauli).

Einsetzen in (21), (22) ergibt

$$(21 \text{ a}) \quad e^{-\frac{\psi'}{\Theta}} = \sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}},$$

$$(22 \text{ a}) \quad U = N \sum G_r E_r e^{-\frac{\psi' - E_r}{\Theta}} = - \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \frac{\psi'}{\Theta} N.$$

Zur Erkenntnis der Bedeutung von  $\Theta$  betrachten wir zwei Systeme, jedes in der wahrscheinlichsten Verteilung, die aber untereinander verschiedene Werte der Parameter und damit der  $E_r$  haben. Nach Vereinigung in einem System<sup>21)</sup> wird sich dann und nur dann an der Verteilung nichts ändern, wenn sie schon vorher gleiches  $\Theta$  hatten, wie eine einfache Rechnung zeigt. Mit Rücksicht auf die Temperaturdefinition als Gleichgewichtsbedingung folgt, daß  $\Theta$  nur eine Funktion der Temperatur, nicht der Parameter oder der Systemnatur ist. Wir müssen nun die Temperaturskala suchen. Dazu bilden wir die äußere Arbeit an einem Teilchen bei Änderung eines Parameters, sie ist  $\delta E_r$ . Die Gesamtarbeit ist daher

$$N \delta A = N \sum w_r \delta E_r = N \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}} \delta E_r}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}}},$$

oder, mit Rücksicht auf (21 a),

$$N \delta A = N (\delta \psi')_{\Theta}.$$

Da  $\Theta$  nur Funktion von  $T$  ist, gilt auch

$$N \delta A = N (\delta \psi')_T.$$

Diese Gleichung weist auf die Definition der freien Energie durch die isotherme Arbeitsleistung hin, so daß  $\psi = N \psi'$  die freie Energie wird. Aus dem Vergleich der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung (3)  $U = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi}{T}$ , die wir als Definition der Temperaturskala ansehen können, mit (22 a) folgt dann

$$(24) \quad \Theta = k T.$$

Die zugeführte Wärme ist statistisch definiert:

$$(25) \quad \delta Q = N \left( \delta \frac{U}{N} - \delta A \right) \\ = N \left( \sum \delta w_r E_r + \sum w_r \delta E_r - \sum w_r \delta E_r \right) = N \sum E_r \delta w_r.$$

Die Wärmemenge  $\delta Q$  ist hiernach diejenige Energie, die bei den erforderlichen Umordnungen  $\delta w_r$  der Teilchen aufgenommen werden muß. Solche werden nötig, um die Verteilung für den neuen Zustand zur wahrscheinlichsten zu machen.

21) Vereinigung bedeutet, daß nur die Summe der Energien vorgegeben ist.

Hierbei zeigt Formel (25), daß  $\delta Q$  desto größer ist, je mehr die hohen Energien in der Teilchenzahl bevorzugt werden. Insbesondere kommt bei der Temperaturerhöhung die Wärmeeaufnahme (die die spezifische Wärme bestimmt) dadurch zustande, daß sich mit steigendem  $T$  die Zahl der Teilchen mit großer Energie erhöht.<sup>22)</sup>

Um auch die Entropie statistisch zu definieren, bilden wir nach (22) und (23)

$$\frac{U}{N} = \sum_r E_r w_r, \quad - \lg \frac{w_r}{G_r} = \frac{E_r - \psi'}{kT}.$$

Also

$$\frac{U}{NkT} = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT} \sum_r w_r = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT}.$$

Daher

$$(26) \quad S = \frac{U - \psi}{T} = Nk \left( \frac{U}{NkT} - \frac{\psi'}{kT} \right) = - Nk \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} = k \lg W,$$

wie es nach Boltzmann sein muß.

b) Die für die verschiedenen Körper charakteristischen statistischen Eigenschaften und ihr Zusammenhang mit dem Nernstschen Theorem. Wir haben nun zu untersuchen, auf welchen Zustand als Normalzustand (26) bezogen ist, d. h. wann  $\lg W$  Null wird. Hierzu unterscheiden wir folgende Fälle:

I. Reiner fester Körper mit Gültigkeit der Quantentheorie.

Die Lage jedes Moleküls ist bei  $T = 0$  so weit festgelegt, daß nur Vertauschungen unter den  $n$  Volumenelementen des dreidimensionalen Raumes stattfinden können. Ihre Zahl ist

$$\frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n}, \quad W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n} G_0^N,$$

wo  $G_0 = \frac{1}{n}$  das „relative Gewicht“ eines solchen Volumenelementes ist. Bildet man  $\lg W$ , so ist dies in der hier gebrauchten Näherung Null, es gilt also das Nernstsche Theorem, und zwar deshalb, weil (infolge der Quantentheorie) jedes Teilchen nur eine ganz bestimmte Energie haben kann und infolge der Eigenschaften der festen Körper nur eine einzige Raumanordnung möglich ist.

II. Ideales Gas oder verdünnte Lösung ohne äußeres Kraftfeld.

Das Molekül kann verschiedene Lagen mit einer Wahrscheinlichkeit annehmen, die von der Anwesenheit anderer Moleküle unabhängig ist. Jeder Zelle entspricht ein mittlerer Energiewert  $E_r$  und ein drei-

22) Für das Nernstsche Theorem ist wesentlich, daß bei reinen kondensierten Stoffen die zugeführte Wärme in der Nähe von  $T=0$  von höherer Ordnung Null wird, weil bis auf eine verschwindend kleine Teilchenzahl alles in den Zellen kleinster Energie sitzt.

dimensionales Volumenelement  $\Delta V_m$ , doch ist dessen Besetzung (im Gegensatz zum festen Körper) nicht von vornherein gegeben.<sup>23)</sup> Wir bezeichnen eine solche Zelle durch die Indizes  $r, m$ . Wählen wir alle  $\Delta V_m$  gleich groß  $= \Delta V$ , so sind alle „Gewichte“  $G_{rm}$  mit gleichem  $m$  gleich  $= G_r$  und alle  $w_{rm}$  mit gleichem  $m$  untereinander gleich, d. h. es sitzen in jedem Volumenelement gleichviel Teilchen, und auch ihre Energieverteilung ist gleich. Die Gesamtzahl der Teilchen im Energiegebiet  $r$  wird

$$w_r = \sum_m w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{kT}},$$

da  $\frac{V}{\Delta V}$  die Zahl der Volumenelemente ist.

Gleichung (21) schreibt sich jetzt

$$(27) \quad e^{-\frac{\psi'}{kT}} = \sum_r \sum_m G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} = \frac{V}{\Delta V} \sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Damit wird nach (26) und (27) mit  $R = kN$

$$(28) \quad S = k \lg W = \frac{U - N\psi'}{T} = \frac{U}{T} - R \lg \frac{\Delta V}{\sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} + R \lg V.$$

Dieser Entropieausdruck wird bei  $T = 0$  infolge des Gliedes  $R \lg V$  nicht von  $V$  unabhängig, gehorcht also nicht dem *Nernstschen* Theorem, andererseits ist gerade das Glied  $R \lg V$ , das dadurch zustande kommt, daß alle möglichen individuellen Raumanordnungen als gleichwahrscheinlich betrachtet werden, für das Gas charakteristisch. Es ergibt sich nämlich nach *Bryan* 89 die Zustandsgleichung der idealen Gase

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad pV = RT,$$

wenn die ersten beiden Glieder von  $V$  unabhängig sind, sonst kommen noch *van der Waalssche* Zusatzglieder hinzu.

Im folgenden Abschnitt III werden wir dann sehen, daß und warum die obige Betrachtung ungültig wird und daher das Glied  $R \lg V$  mit sinkender Temperatur doch verschwindet.

23) Den Unterschied beider Fälle sieht man am deutlichsten beim Vergleich reiner Kristalle und kristallisierter fester Lösungen (Mischkristalle). Man trenne zu diesem Zweck die Energiestatistik von der Anordnungsstatistik und betrachte nur letztere. Stehen den  $N$  Molekülen  $a$  Plätze zur Verfügung, so ist die Zahl der möglichen Vertauschungen  $\frac{a!}{(a-N)!}$ . Für  $a \gg N$  (verdünnte Lösung) wird dieser Ausdruck  $a^N$  also proportional  $V^N$ , für  $a = N$  (reiner Kristall) dagegen gleich  $N!$

Nun haben wir noch die Entropiekonstante, bezogen auf den festen Stoff beim absoluten Nullpunkt zu berechnen.

Das wurde zuerst von *Sackur* und *Tetrode* ausgeführt<sup>24)</sup>, indem sie die Zahlengröße  $G_{r,m}$  wie bei festen Körpern  $= h^3$  annahmen und den gleichen Vorgang wie bei I. benutzten, doch dürfte die Methode nicht einwandfrei sein, im Gegensatz zu einer zweiten<sup>25)</sup>, welche direkt vom Gleichgewicht zwischen Gas und Kondensat ausgeht und auf dem Vergleich der „Gesamtwahrscheinlichkeit“ von Gas und festem Körper (siehe c) und Nr. 27) beruht. Man erhält so für einatomige Gase

$$(29) \quad S = -R \log C + \gamma_e \log T + R \log \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + \frac{5}{2} R.$$

Bei mehratomigen Gasen kommen noch Glieder dazu (Nr. 7), die von der Rotation und den Schwingungen der Gasmoleküle herrühren, so bei zweiatomigen mit Rotation allein

$$(30) \quad R \lg T + R + R \lg \frac{8\pi^2 k i}{h^2} \quad (i \text{ Trägheitsmoment}).$$

### III. Übergang vom Gemenge zur Lösung.

Wir haben nun zu untersuchen<sup>26)</sup>, ob der Summand  $R \lg V$  in (28), bzw. der Faktor  $V$  in (27) für kleine  $T$  nicht mehr auftritt. Nach der Ableitung dieser Formeln folgt er daraus<sup>28)</sup>, daß jede einzelne Anordnung gleichwahrscheinlich, ihre Zahl aber proportional  $V^N$  ist. Wenn nun die verschiedenen Anordnungen verschiedene Energien haben (was sich am ehesten bei festen Lösungen bemerkbar machen wird), so wird die erstere Voraussetzung ihre Gültigkeit verlieren; je größer die Energie einer Anordnung ist, desto seltener wird sie. Der mittlere Zustand besteht nicht mehr aus zahlreichen gleichhäufigen individuellen Anordnungen, sondern bei sinkender Temperatur scheiden immer mehr Anordnungen praktisch aus. Ist die Temperatur genügend tief geworden, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Es gibt nur eine Anordnung kleinster Energie.

Dann bleibt diese praktisch allein übrig, wir haben die gleichen Verhältnisse wie beim reinen festen Körper, bei genügend tiefer Temperatur ist alles festgelegt, das *Nernstsche* Theorem gilt.

2. Es gibt mehrere Anordnungen kleinster Energie.

24) *O. Sackur*, Nernstfestschrift 1912, p. 405, Ann. Phys. 40 (1913), p. 67 (seine Formel weicht von (29) um  $R$  ab); *H. Tetrode*, Ann. Phys. 38 (1912), p. 434; 39 (1912), p. 255; *P. Ehrenfest* u. *V. Tikal*, Amst. Proc. 23 (1920), p. 162.

25) *O. Stern*, Phys. Z. 14 (1913), p. 629; Z. f. El. 25 (1919), p. 66; *H. Tetrode*, Amst. Proc. 17 (1915), p. 1167.

26) *O. Stern*, Ann. Phys. 49 (1916), p. 823.

Diese treten dann gleich oft auf, das *Nernstsche* Theorem gilt nicht, weil bei der Mischung der beiden reinen Komponenten an Stelle *einer* Anordnung mehrere treten können, also eine Entropievermehrung eintritt. Doch ist dieser Fall sehr unwahrscheinlich, weil auch der geringste Energieunterschied bei  $T = 0$  merkbar wird.

In Formeln drückt sich das eben Gesagte nach *Stern* folgendermaßen aus. Die Häufigkeit einer Anordnung ist, wie eine einfache

Betrachtung lehrt (vgl. auch den folgenden Abschnitt c)  $\sim e^{-\frac{\psi}{RT}}$ , wo  $\psi$  die freie Energie der Anordnung ist. Die mittlere freie Energie des Zustandes  $\bar{\psi}$  erhält man aus den freien Energien der Anordnungen, die ihn zusammensetzen, zu

$$-\bar{\psi} = RT \lg \left( \sum e^{-\frac{\psi}{RT}} \right).$$

Solange  $T$  genügend groß ist, sind die Unterschiede der  $\psi$  zu vernachlässigen, man kann sie durch  $\psi_0$  ersetzen und findet

$$\bar{\psi} = \psi_0 - RT \lg Z.$$

Hier bedeutet  $Z$  die Zahl der Anordnungen, sie wird bezogen auf 1 Mol des gelösten Stoffes

$$-\lg Z = N \lg \frac{N}{a} + N \left( \frac{a-N}{a} \lg \frac{a-N}{a} \right),$$

wo  $a$  wieder die Zahl der Plätze bedeutet, also  $\frac{N}{a} \sim C \sim \frac{1}{V}$  ist. Der zweite Summand stellt die Änderung der Entropie des Lösungsmittels dar, vgl. Nr. 10.

Bei  $T = 0$  bleibt dagegen in der Summe nur das Glied  $e^{-\frac{\psi_{\min}}{RT}}$  übrig, die Zahl der Plätze ist verschwunden.

#### IV. Beispiel hierzu.

Bei sinkender Temperatur laufen vier Einflüsse nebeneinander, die wir am Beispiel des osmotischen Druckes, Nr. 29, erläutern wollen.

Erstens nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Solange sie groß ist, wechseln die verschiedenen Anordnungen sehr schnell, der Druck ist (zeitlich und örtlich) sehr gleichmäßig. Mit sinkender Diffusionsgeschwindigkeit wird er immer unregelmäßiger, da jeder Zustand länger erhalten bleibt. Es werden also merkbare Zeiten vorkommen, wo kein Druck ausgeübt wird (kein gelöstes Molekül ist an der Wand), dann wieder solche, wo er sehr stark (wenn auch wohl experimentell kaum bestimmbar) ist, weil gelöste Moleküle dauernd gegen die Wand schwingen. Zuletzt wird die Diffusion so langsam werden, daß während unserer Messungen sich praktisch überhaupt nichts ändert, der Körper sich also praktisch wie ein Gemenge ver-



hält. Gemittelt über unendlich lange Zeiten behält er aber die Eigenschaft der homogenen Lösung.<sup>27)</sup>

Zweitens nimmt die Heftigkeit der einzelnen Stöße ab, das gibt mit Punkt 1 zusammen die Abnahme des osmotischen Druckes proportional  $T$ .

Drittens nimmt nicht nur die Geschwindigkeit ab, mit der die Zustände ineinander übergehen, sondern es tritt auch die am Ende von III besprochene Annäherung an eine einzige Anordnung auf, die den Druck weiter herabsetzt.

Viertens kann die Quantentheorie den Druckabfall weiter beschleunigen.<sup>28)</sup>

c) *Anwendungen auf das chemische Gleichgewicht.* Wir können mit *Einstein*<sup>29)</sup> schon Formel (23) als chemische Gleichgewichtsbedingung auffassen, indem wir die Moleküle verschiedenen Energieinhalte als chemisch verschieden betrachten. In dieser Auffassung besteht jede Stoffgruppe des Systems nur aus einer Zustandszelle.

Haben wir aber zwei wirkliche Stoffgruppen (Phasen, chemische Verbindungen) 1 und 2, so besteht jede aus einer bestimmten Gruppe von Zellen des  $\mu$ -Raumes. Das Verhältnis der Teilchenzahlen in den Gruppen 1 und 2 wird sich nach (23) verhalten wie

$$(23') \quad \sum_1 w_r : \sum_2 w_r = \sum_1 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} : \sum_2 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Als Maß für diese Summen können wir die Teilchenzahl  $n_0$  benutzen, die unser System in eine Probezelle vom „Gewicht“ 1 entsenden würde. Wir legen dieser Probezelle die Energie 0 bei, d. h. wir zählen unsere  $E_r$  von dem Energieniveau dieser Zelle aus. Im Falle eines Gases ist die fragliche Teilchenzahl nach (27)

$$(31) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \cdot \frac{\Delta V}{V},$$

im Fall des festen Körpers nach I. mit  $n = \frac{N}{\Delta V}$

$$(32) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \frac{1}{n} = \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \Delta V.$$

27) Experimentelle Nachweise dafür, wie bei sinkender Diffusionsgeschwindigkeit ein Körper sich aus dem Zustand der Lösung praktisch in ein Gemenge verwandelt, in dem für unsere Messungen die Lösungsgesetze nicht gelten, weil die Messung zu schnell erfolgt, s. bei *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 7, 144, 150.

28) Ganz befriedigend sind diese Betrachtungen hier und noch mehr beim Dampfdruck u. ä. Erscheinungen noch nicht.

Also erweist sich beidemal  $n_0$  umgekehrt proportional zu den in (23') vorkommenden Summen.

Sollen nun zwei Körper 1 und 2 im Gleichgewicht sein, so müssen sie die gleiche Teilchenzahl in eine beide verbindende Probezelle entsenden. Anderenfalls würde ein Ausgleichstrom durch dieselbe hindurchgehen. Die Gleichgewichtsbedingung lautet also

$$n_{01} = n_{02}.$$

Nun überzeugt man sich leicht durch Vergleich der Formeln (31), (32) mit (27) und (18), daß  $RT \lg \frac{n_0}{N}$  identisch mit  $\psi$ , beziehungsweise in diesem Fall (reiner Stoff) mit  $\mu$  ist.<sup>30)31)</sup> Die Gleichheit der chemischen Potentiale als Gleichgewichtsbedingung ist so statistisch gedeutet. Wir verstehen nun auch den Sinn der in (18) auftretenden

Integrale  $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_r dT$ . Sie stammen aus dem Ausdruck  $\lg \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r - E_0}{kT}}}{G_0}$

und bedeuten, daß mit steigender Temperatur die „Gesamtwahrscheinlichkeit“ des Zustandes steigt. Allerdings haben wir diese Bedeutung nur für die reinen kondensierten Stoffe und für Gase bewiesen.

Hierbei ist noch folgendes wichtig. Im klassischen Fall können wir die Summe  $\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}$ , die hier in ein Integral ausartet, in drei Faktoren zerlegen: 1. Den Faktor  $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ , 2. einen Faktor, der von der kinetischen Energie herrührt und für 3 Freiheitsgrade stets  $\sqrt{2\pi mkT^3}$  ist. Ihm entspricht die spezifische Wärme  $\frac{3}{2}R$ , 3. einen Faktor, der von dem im Mittel zur Verfügung stehenden dreidimensionalen Raum herrührt. Er ist z. B. beim Gas ohne Schwerefeld  $V$ , beim monochromatischen Resonator pro Molekül das „mittlere Schwingungs-

29) A. Einstein, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 820; s. auch L. Natanson, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 151; W. Schottky, Würzburger Habilitationsschrift 1920, Ann. Ph. 62 (1920), p. 113; K. Herzfeld, Z. f. ph. Ch. 95 (1920), p. 139.

30) Also  $R \lg \frac{n_0}{N}$  identisch mit Plancks  $-\frac{\partial \Phi}{\partial m}$ .

31) Wir haben hierbei konstantes Volumen vorausgesetzt, wobei  $\mu = \frac{\partial \psi}{\partial n}$ . Zur Erzeugung konstanten Druckes denken wir uns unser System von einer idealen elastischen Hülle umgeben, deren potentielle elastische Energie  $pV$ , also für jedes Teilchen  $\frac{pV}{N}$ , dem System zugerechnet werden muß. Man hat dann in allen Formeln  $E_r$  durch  $E_r + \frac{pV}{N}$  zu ersetzen, in (21a) tritt an Stelle von  $\psi$   $\zeta = \psi + pV$ ,  $\mu$  wird  $\frac{\partial \zeta}{\partial n}$ , wie es sein muß.

volumen“  $\bar{v} = \frac{1}{(2\pi\nu)^3} \sqrt{\frac{2\pi k T^3}{m}}$ . Je nachdem, ob er mit der Temperatur zunimmt oder von ihr unabhängig ist, gibt es noch eine von der potentiellen Energie (die an der Veränderung dieses mittleren Volumens schuld ist) herrührende spezifische Wärme

$$\gamma' = R \frac{\partial}{\partial T} \left( T^3 \frac{\partial}{\partial T} \lg \bar{v} \right).$$

Gibt es nun Quanten, so bleiben bei hoher Temperatur die Verhältnisse ganz ungeändert (bis auf einen Faktor  $e^{-\frac{\sum h\nu}{2kT}}$ , der evtl. durch Nullpunktsenergie zu kompensieren ist<sup>59</sup>), d. h. bei genügend großen Summen ist die Art und Feinheit der Unterteilung gleichgültig. Bei tieferen Temperaturen ist die Trennung in die Faktoren 2 und 3 nicht mehr zulässig, das so erhaltene „mittlere Phasenvolumen“ zieht sich weniger stark als nach der klassischen Theorie zusammen, bis es bei ganz tiefen  $T$  (sobald die spezifische Wärme Null geworden ist) seine Minimalgröße  $h$  pro Freiheitsgrad angenommen hat, während es nach der klassischen Theorie 0 würde. Aus solchen Betrachtungen sind die Gleichgewichtsverhältnisse gut zu übersehen.<sup>31a)</sup>

**6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeit.**<sup>32)</sup> Der Umstand, daß die chemischen Reaktionen mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, beweist nach *van t'Hoff*<sup>33)</sup>, daß zum Eintritt der Reaktion die Moleküle Bedingungen erfüllen müssen, die nicht bei allen gleichzeitig vorhanden sind. Je nach der Zahl der Moleküle, die dieser kritischen Bedingung gleichzeitig genügen müssen, damit eine einzelne Umsetzung stattfindet, unterscheidet man mono-, bi-, tri . . . molekulare Reaktionen. Im ersten Fall ist für den Eintritt der Reaktion nur der Zustand des reagierenden Moleküls selbst maßgebend, dann lautet die Gleichung für die Konzentration des verschwindenden Stoffes

$$(33) \quad - \frac{dC}{dt} = kC.$$

Hierbei ist  $k$  eine Funktion von  $p$  und  $T$ , eventuell auch des Mediums. Daraus ergibt sich aber, daß diese Beziehung nur bei Gasen und verdünnten Lösungen (auch heterogenen Umsetzungen) strenge Gültigkeit hat, während bei konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar nicht vom Zustand, wohl aber von der Anwesenheit anderer Moleküle des gleichen Stoffes beeinflusst sein wird, was eine Abhängigkeit des  $k$  von  $C$  bedeutet, die die Reaktionsordnung

31a) *K. F. Herzfeld*, Phys. Z. 22 (1921), p. 186.

32) Zusammenfassende Berichte von *M. Trautz*, Z. f. El. 18 (1912), p. 908; 19 (1913), p. 133.

33) *J. H. van t'Hoff*, Études de dyn. chim., Amsterdam 1884, p. 187.