

**7. Die chemische Konstante der Gase
und das elementare Wirkungsquantum;
von H. Tetrode.**

Nach Boltzmann ist die Entropie S eines Systems mit seiner unten zu definierenden Zustandswahrscheinlichkeit W verknüpft durch die Gleichung

$$S = k \ln W + \text{const.},$$

wo k nach Planck den Wert $1,346 \cdot 10^{-16}$ erg/Celsiusgrad hat.

Die Ergänzung „+ const.“ sollte bedeuten, daß in der Entropie eine additive Konstante willkürlich wählbar und daher bedeutungslos wäre. Nach dem Nernstschen Wärmetheorem in seiner weitesten¹⁾ Fassung ist dies aber nicht der Fall. Man hat also die Ergänzung „+ const.“ fortzulassen, so daß allgemein gilt:

$$(1) \quad S = k \ln W.$$

Wir betrachten ein mechanisches System von n Freiheitsgraden; sein augenblicklicher Zustand sei bestimmt durch n verallgemeinerte Koordinaten q_1, \dots, q_n und n verallgemeinerte Momente p_1, \dots, p_n .

Das System habe eine obere Grenze ε für seine Energie und habe nötigenfalls eine bestimmte räumliche Begrenzung, so daß der Variabilitätsbereich der p und q endlich sei.

W wird nun definiert als die Anzahl aller möglichen Wertsysteme (= Komplexionen) der p und q , welche mit den vorgeschriebenen Bedingungen verträglich sind. Ohne weitere Ergänzung würde sich diese Anzahl im allgemeinen = ∞ ergeben, die Entropie wäre = ∞ und die Betrachtung sinnlos.

1) Indem nämlich die spezifische Wärme fester und flüssiger Körper für $T = 0$ gegen Null konvergieren soll wie T^n , wo T die absolute Temperatur bedeutet und $n > 0$ ist; vgl. M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. p. 266 ff. und W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 395.

Es ist daher eine Einschränkung erforderlich.

Es sollen zwei Komplexionen als nicht verschieden betrachtet werden, wenn bei beiden die p und q eingeschlossen sind zwischen den Grenzen p_1 und $p_1 + dp_1, \dots q_1$ und $q_1 + dq_1$, wo das Produkt $dp_1 \dots dq_n$ eine konstante Größe $= \sigma$ sein soll, das sogenannte Elementargebiet.

Der ganze n -dimensionale Raum der p und q wird also geteilt in Zellen von gleichem Inhalt σ und die Anzahl dieser Zellen ist gleich der Zustandswahrscheinlichkeit.

Die so definierte Zustandswahrscheinlichkeit, welche wir $W_{\text{spec.}}$ nennen wollen, ist indessen noch nicht diejenige, welche wir haben müssen.

Denn wenn wir ein System aus lauter gleichartigen und vertauschbaren Molekülen betrachten, so sind in $W_{\text{spec.}}$ zwei Komplexionen als verschieden betrachtet und daher als zwei gerechnet, wenn ihr Unterschied nur besteht in der Vertauschung gleichartiger Moleküle. Addiert man zwei vollkommen gleiche Systeme mit gleicher Energie und gleichartiger Begrenzung und je mit der Zustandswahrscheinlichkeit $W_{\text{spec.}}$ und mit ν gleichartigen Molekülen zu einem einzigen System mit der Zustandswahrscheinlichkeit $W_{\text{spec.'}}$, so ist $W_{\text{spec.'}}$ nicht $= (W_{\text{spec.}})^2$, sondern es ist

$$\frac{W_{\text{spec.'}}}{(2\nu)!} = \frac{(W_{\text{spec.}})^2}{(\nu!)^2}.$$

Würden wir die Entropien definieren als

$$S = k \ln W_{\text{spec.}} \quad \text{und} \quad S' = k \ln W_{\text{spec.'}},$$

so wäre also nicht $S' = 2S$, wie es sein sollte.

Wir setzen daher die Entropie für ein System mit Energie ϵ :

$$(2) \quad S = k \ln W_{\text{gen.}},$$

wo $W_{\text{gen.}}$ definiert wird als die Anzahl aller möglichen zulässigen Komplexionen, wobei aber zwei Komplexionen als gleich betrachtet und daher als nur eine gerechnet werden, wenn ihr Unterschied nur in der Vertauschung gleichartiger Moleküle besteht. Es ist

$$W_{\text{gen.}} = \frac{W_{\text{spec.}}}{\nu!}$$

und es wird in dem obigen Beispiel $S' = 2 S$, wie es sein soll.

Diese Definition von W mit variierendem ε erscheint vielleicht weniger konsequent als eine andere naheliegende mit konstantem ε , liefert aber für S das gleiche Resultat, wenn n sehr groß ist und sie ist analytisch etwas einfacher.

Wenn die Elementargebiete σ so klein und rund sind, daß ein Übergang aus einem von ihnen in ein benachbartes, bei welchem Übergang nur eines der p variieren soll, keine Energieänderung $\Delta \varepsilon$ bewirken kann, für die nicht

$$\Delta \varepsilon < < \frac{\varepsilon}{n};$$

so berechnet man $W_{\text{spec.}}$ am einfachsten dadurch, daß man das ganze Zustandsgebiet

$$V = \int \dots \int dp_1 \dots dq_n$$

oder die „Extension in phase“ durch das Elementargebiet dividiert. Da der Quotient eine reine Zahl sein muß, so hat $\sqrt[n]{\sigma}$ die Dimension $\text{g}^{+1} \text{cm}^{+2} \text{sec}^{-1}$. Nach unserer Voraussetzung ist $\sqrt[n]{\sigma}$ von n und ε unabhängig und kann nur noch abhängig sein von der Art des Systems, es ist also gleich für alle einatomigen Gase untereinander, ebenso für alle zweiatomigen Gase, deren Moleküle zwei Rotationsfreiheitsgrade neben den drei anderen besitzen, also für O_2 , NO , usw., untereinander usw. Hieraus folgern wir, daß, abgesehen von einem jeweils zu bestimmenden Zahlenfaktor, $\sqrt[n]{\sigma}$ eine universelle Konstante sein muß und daß

$$(3) \quad \sqrt[n]{\sigma} = z \cdot h,$$

wo z eine reine Zahl und h das elementare Wirkungsquantum $= 6,548 \cdot 10^{-27} \text{g}^{+1} \text{cm}^{+2} \text{sec}^{-1}$ ist.

Für ein System unabhängiger „Resonatoren“, deren potentielle Energie dem Quadrat ihrer Verschiebung aus der Ruhelage proportional ist, ist $z = 1$.

Wir betrachten eine molare Menge eines einatomigen Gases, dessen Atome die Masse m haben mögen. Die Anzahl der Moleküle sei $N = 6,175 \cdot 10^{23}$, so daß $n = 3N$. Das Volum sei $= v$.

Es wird¹⁾

$$(4) \quad V = \frac{(2\pi \epsilon m)^{\frac{3N}{2}} \cdot v^N}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N + 1\right)}$$

und

$$S = k \ln \frac{V}{(z \cdot h)^{\frac{3N}{2}}} - k \ln(N)$$

$$(5) \quad kN \left\{ \frac{3}{2} \ln \frac{v}{\frac{v}{N}} + \ln \frac{v}{N} + \frac{3}{2} \ln m - 3 \ln(z \cdot h) + \frac{3}{2} \ln 2\pi + \frac{5}{2} \right\}$$

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} &= R \left\{ \frac{5}{2} \ln T - \ln p + \frac{5}{2} \ln \frac{R}{N} + \frac{3}{2} \ln m - 3 \ln h - 3 \ln z \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \ln 2\pi + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier bezeichnet T die absolute Temperatur, p den Druck, während $R = kN$ die Gaskonstante ist.

Die Nernstsche chemische Konstante a eines Gases ist definiert durch

$$S = C_p' \ln T - R \ln p + a + C_p',$$

wo C_p' die Molarwärme bei konstantem Druck ist. Da für ein einatomiges Gas $C_p' = \frac{5}{2}R$ ist, so ergibt sich hier

$$(7) \quad \frac{a}{R} = \frac{3}{2} \ln m + \frac{5}{2} \ln \frac{R}{N} - 3 \ln(z \cdot h) + \frac{3}{2} \ln 2\pi,$$

oder

$$(8) \quad 0,4343 \cdot \frac{a}{R} = \log 2\pi m + \frac{5}{2} \log \frac{R}{N} - 3 \log(z \cdot h).$$

Nun ist der Dampfdruck p einer chemisch homogenen Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \log p &= \frac{C_p'}{R} \log T - \frac{r_0}{RT} + 0,4343 \cdot \frac{a}{R} \\ &+ 0,4343 \left\{ \frac{1}{RT} \int_0^T C_p dT - \int_0^T \frac{C_p dT}{RT} \right\} \end{aligned} \right. ^2)$$

(r_0 Verdampfungswärme der Flüssigkeit für $T = 0$, C_p bzw. C_p' die Molarwärme der Flüssigkeit bzw. des Dampfes; C_p' ist als temperaturunabhängig angenommen, wenigstens für das betrachtete Temperaturintervall).

1) Vgl. J. W. Gibbs, Statistical mechanics, p. 96.

2) Vgl. z. B. M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. p. 275.

Man kann also die chemische Konstante aus Dampfdruckmessungen berechnen, wenn C_p als Funktion von T bekannt ist. Es genügt auch, wenn man unterhalb des Erstarrungspunktes die spezifische Wärme $C_{p \text{ fest}}$ der festen Phase kennt, sobald noch die Schmelzwärme bekannt ist.

Diese Daten sind von einatomigen Gasen bisher nur beim Quecksilber alle bekannt.

Nach H. Hertz¹⁾ ist der Dampfdruck (in mm Hg) dargestellt durch die Formel

$$\log p = 10,59271 - 0,847 \log T - \frac{3342}{T}.$$

Die Molarwärme des flüssigen Hg ist als const. = 6,64 cal. angenommen, was freilich nicht ganz genau ist; insbesondere steigt sie nach Pollitzer²⁾ gegen den Schmelzpunkt stark an. Da aber ihre Temperaturabhängigkeit nicht genau bekannt ist, so werden wir einfach nach der Hertzschen Formel rechnen.

$C_{p \text{ fest}}$ ist für Hg nach Messungen von Pollitzer³⁾ gegeben durch

$$(10) \quad C_{p \text{ fest}} = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{e^{\frac{97}{T}} \cdot \left(\frac{97}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{97}{T}} - 1\right)^2} + \frac{e^{\frac{97}{2T}} \cdot \left(\frac{97}{2T}\right)^2}{\left(e^{\frac{97}{2T}} - 1\right)^2} \right\} + 21 \cdot 10^{-5} \cdot T^{\frac{3}{2}}.$$

Die molare Schmelzwärme des Hg ist = 554,5 cal.²⁾

Da die Schmelztemperatur = 234° abs. ist, so ergibt sich für a die Gleichung:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 10,59 = 0,4343 \cdot \frac{a}{R} + \frac{6,64}{R} \cdot 0,4343 + \frac{6,64}{R} \log 234 \\ - \frac{554,5}{R \cdot 234} \cdot 0,4343 - \frac{3}{2} \cdot \frac{97}{234} \cdot \frac{0,4343 \cdot e^{\frac{97}{234}}}{e^{\frac{97}{234}} - 1} - \frac{3}{2} \cdot \frac{97}{2 \cdot 234} \\ \frac{0,4343 \cdot e^{\frac{97}{2 \cdot 234}}}{e^{\frac{97}{2 \cdot 234}} - 1} + \frac{3}{2} \log \left(e^{\frac{97}{234}} - 1 \right) + \frac{3}{2} \log \left(e^{\frac{97}{2 \cdot 234}} - 1 \right) \\ - \frac{2}{3} \cdot 21 \cdot 10^{-5} \cdot 234^{\frac{3}{2}} \cdot 0,4343. \end{array} \right.$$

R ist hier = 1,985.

1) H. Hertz, Ann. d. Phys. 17. p. 193. 1882.

2) F. Pollitzer, Zeitschr. f. Elektrochem. 1911.

3) W. Nernst, Ann. d. Phys. 36. p. 431. 1911.

Es wird

$$(12) \quad 0,4343 \frac{\alpha}{R} = 4,9.$$

Aus (8) ergibt sich, wenn wir $R = 8,315 \cdot 10^7 / 1330$ setzen, um p in mm Hg zu haben:

$$(13) \quad \frac{0,4343}{R} = 0,026 - 3 \log z \quad \left(\text{es ist } m = \frac{200}{N} \right).$$

Also ist $z = 0,07$, und die Konstante α ist für ein beliebiges einatomiges Gas gegeben durch

$$(14) \quad \frac{0,4343 \alpha}{R} = 1,45 + \frac{3}{2} \log M \quad \text{oder} \quad \alpha = \alpha + \frac{3}{2} R \ln M,$$

wenn M das Molekulargewicht ist. α ist eine universelle Konstante.

Es ist nun sehr wahrscheinlich (und die Theorie der Elementargebiete fordert es), daß die Molarwärme C_p' sämtlicher Gase für $T = 0$ gegen $\frac{5}{2} R$ konvergiert. Dann würden sich alle Gase in der nächsten Nähe des absoluten Nullpunktes als einatomig verhalten, und ihr α wäre gegeben durch

$$\frac{0,4343 \alpha}{R} = 1,45 + \frac{3}{2} \log M,$$

wo M das Molekulargewicht ist. Dann ist die Entropie pro Grammol für beliebige Temperaturen gegeben durch:

$$(15) \quad \left\{ \begin{aligned} S &= R \left\{ -\ln p + \frac{5}{2} \ln T + \int_0^T \left(\frac{C_p'}{R} - \frac{5}{2} \right) \frac{dT}{T} \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \ln M + \frac{\alpha}{R} + \frac{5}{2} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für den allgemeinsten¹⁾ Fall chemischen Gleichgewichts ergibt sich folgende Gleichung²⁾:

$$(16) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum \nu_1 \ln c_1 + \nu_2 \ln c_2 + \dots &= \frac{1}{R} \int_0^T \frac{r - r_0 - R C T}{T^2} dT \\ - \frac{r_0}{R T} + C \ln T - \ln p \sum \nu_i' + \ln A &= \ln K. \end{aligned} \right.$$

1) Es ist wie üblich abgesehen von der Gravitation, von Oberflächenenergie, elektromagnetischer Energie, und von einer Verzerrung der festen Körper.

2) Vgl. M. Planck, l. c. p. 284, wo A und C eine andere Bedeutung haben, indem die spez. Wärme der Gase als temperaturunabhängig angenommen ist. „log“ bei Planck = „ln“ bei uns.

Es ist

$$A = \frac{\alpha}{R} \sum v_i' + \frac{3}{2} \sum v_i' \ln M_i' \quad \text{und} \quad C = \frac{5}{2} \sum v_i'.$$

Links ist die Summation über alle Phasen zu erstrecken. $c_1, c_2 \dots$ sind die molekularen Konzentrationen der einzelnen Molekül-gattungen in jeder Phase. Es sind $v_1, v_2 \dots$ die gleichzeitigen Änderungen der Molekülzahlen bei der ins Auge gefaßten isotherm-isobaren Umwandlung des Systems, r ist die zuzuführende Reaktionswärme für die Temperatur T , r_0 die für $T=0$. Die v_i' sind diejenigen der v_1, v_2 usw., welche sich auf die gasförmige Phase beziehen, M_i' sind die zugehörigen Molekulargewichte.

Unter „gasförmiger Phase“ ist nur eine ideale Gasphase zu verstehen; falls in dem System eine nicht ideale Gasphase vorkommt, deren C_p' von p abhängig ist, behandelt man sie am einfachsten als flüssige Phase, indem man durch die Kondensation hindurch integriert.

Die praktische Bedeutung der vorstehenden Gleichung wird dadurch eingeschränkt, daß das Temperaturgebiet, in dem das C_p' eines mehratomigen Gases gegen $\frac{5}{2}R$ konvergiert, im allgemeinen ein extrem tiefes ist, das sich der Beobachtung entzieht. Man hat dann den unteren Teil des Integralen, insoweit es die Gasphase betrifft, in die chemische Konstante einzubegreifen und kann sie aus Dampfdruckmessungen bestimmen.

Die chemische Konstante wird dann

$$(17) \left\{ \begin{aligned} a &= \alpha + \frac{3}{2} R \ln M + \int_0^T \left(C_p' - \frac{5}{2} R \right) \frac{dT}{T} \\ &\quad - \left(C_p' - \frac{5}{2} R \right) \ln T + 1. \end{aligned} \right.$$

Bei Angaben der chemischen Konstante ist daher immer das Temperaturgebiet anzugeben, auf die sie sich bezieht und in dem C_p' konstant sein muß.

Die chemische Konstante eines beliebigen Gases für ein gewisses Temperaturintervall ließe sich also bestimmen durch Messungen von Wärmekapazitäten, allerdings meist bei extrem tiefen Temperaturen.

Wir betrachten ein zweiatomiges Gas mit $C_p' = \frac{7}{2}R$ für den betrachteten Temperaturbereich. Die Moleküle haben wir hier als starre Körper anzusehen, die außer der Freiheitsgrade der fortschreitenden Bewegung noch zwei Freiheitsgrade der Rotation besitzen.

Die Hauptträgheitsmomente für den Schwerpunkt seien P, Q, L . Das Molekül rotiere um die Achsen von P und Q , während es durch die Kleinheit von L daran verhindert sei, um die dritte Achse mit merklicher Energie zu rotieren. Streng genommen müßten wir auch diesen dritten Rotationsfreiheitsgrad berücksichtigen und seine mittlere Energie nach der Theorie der endlichen Elementargebiete berechnen; wenn diese Energie aber sehr klein ist gegenüber hT , ist auch die entsprechende Entropie unmerklich klein, und wir begehen keinen Fehler, wenn wir den Molekülen von O_2, N_2, H_2, NO, CO bei Zimmertemperatur nur zwei Rotationsfreiheitsgrade zuschreiben.

Die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung ergibt für die chemische Konstante:

$$(18) \left\{ \begin{array}{l} 0,4343 \cdot \frac{\alpha}{R} = \frac{7}{2} \log \frac{R}{N} + \frac{3}{2} \log m + \frac{1}{2} \log P + \frac{1}{2} \log Q \\ - 5 \log h + \frac{7}{2} \log \pi + \frac{9}{2} \log 2 - 3 \log z - 2 \log z_1, \end{array} \right.$$

wo z_1 wieder eine nicht sehr große oder sehr kleine reine Zahl ist. m ist die Masse des Moleküls.

Für ein Gas mit $C_p' = 4R$, dessen Molekülen also drei Rotationsfreiheitsgrade zuzuschreiben sind, während sie weiter als starr betrachtet werden, wie dies z. B. für CH_4 und NH_3 bei tieferen Temperaturen annähernd erlaubt zu sein scheint, erhalten wir

$$(19) \left\{ \begin{array}{l} 0,4343 \cdot \frac{\alpha}{R} = 4 \log \frac{R}{N} + \frac{3}{2} \log m + \frac{1}{2} \log P + \frac{1}{2} \log Q \\ + \frac{1}{2} \log L - 6 \log h + 5 \log \pi + 6 \log 2 \\ - 3 \log z - 3 \log z_2. \end{array} \right.$$

P, Q, L sind die Hauptträgheitsmomente für den Schwerpunkt des Moleküls, m ist dessen Masse, z_2 ist wieder eine reine Zahl, welche vielleicht gleich z_1 ist. z ist hier wie in (18) = 0,07.

Es ergibt sich hiernach, daß a im allgemeinen mit dem Molargewicht zunimmt, wenn die Atomabstände bei schwereren Gasen nicht viel kleiner sind als bei leichteren, was selten vorkommen wird.

Ist bei zweiatomigen Gasen $P = Q$, wie es meist der Fall sein wird, so läßt sich aus ihren chemischen Konstanten das Verhältnis ihrer P berechnen. Unter der Annahme, daß $z_1 = z$ ist, läßt sich auch die Größenordnung der P berechnen. Wegen mangelhafter numerischer Daten sei hier indessen davon abgesehen.

Amsterdam, März 1912.

(Eingegangen 18. März 1912.)
