

4. *Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme; von O. Sackur.*¹⁾

1. Einleitung.

Die kinetische Theorie der Gase vermag bekanntlich in der Form, die sie durch Maxwell und Boltzmann erhalten hat, eine vollständige Erklärung des thermodynamischen Verhaltens einatomiger, chemisch einheitlicher Gase zu geben. Durch die Annahme, daß sich die einzelnen Molekeln eines solchen Gases bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilen und alle möglichen Geschwindigkeiten und Richtungen nach den gleichen Wahrscheinlichkeitsregeln annehmen können, vermochte Boltzmann ein anschauliches Bild des Entropiebegriffes zu geben und das Verhältnis der spezifischen Wärmen $(c_p/c_v) = 5/3$ zu berechnen, was auch tatsächlich für Quecksilberdampf und die Edelgase empirisch bestätigt wurde. Ebenso konnte er durch Einführung gewisser Annahmen über die Bewegungen der Atome innerhalb der Molekeln das Verhältnis c_p/c_v für zweiatomige Gase in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu $7/5$ berechnen. Schließlich hat Planck neuerdings die Loschmidtsche Zahl N , die Anzahl der Molekeln im Mol, mittels dieser kinetischen Theorie aus Strahlungsmessungen berechnet und ebenfalls ausgezeichnete Übereinstimmung mit mehreren nach völlig andersartigen Methoden berechneten Werten gefunden.

Angesichts dieser vorzüglichen Bestätigung der Theorie erscheint es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die konsequente Anwendung der Theorie auf chemische Probleme zu Folgerungen führt, die zu den bisherigen Anschauungen in einem gewissen Gegensatze stehen. Die ausführliche Darstellung der hierbei auftretenden Schwierigkeiten dürfte vielleicht dazu beitragen, ihre Beseitigung durch eine entsprechende Erweiterung der Theorie zu erleichtern.

¹⁾ Vorgetragen in der Sitzung der Schlesischen Gesellsch. f. Vaterländ. Kultur am 28. Juni 1911.

Zu diesem Zweck soll erörtert werden, ob die kinetische Theorie imstande ist, den *chemischen* Besonderheiten der verschiedenen Gase Rechnung zu tragen und diese auf *mechanische* oder *kinematische* Unterschiede zurückzuführen. Bekanntlich sind die *physikalischen* Eigenschaften eines Gases (Druck und Temperatur) durch die Zahl und Masse der Molekeln, die sich in einem bestimmten Volumen befinden, sowie durch den Mittelwert ihrer translatorischen Geschwindigkeit eindeutig bestimmt. Offenbar reichen diese Größen zur Beurteilung des chemischen Verhaltens nicht aus. Es entsteht daher das Problem, die noch fehlenden Bestimmungsstücke aufzusuchen. Erst wenn dies gelungen ist, kann die kinetische Theorie der Gase zur Erklärung chemischer Erscheinungen herangezogen werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe muß zunächst der Zusammenhang zwischen *Entropie* und *Wahrscheinlichkeit* etwas eingehender erörtert werden. Nach Boltzmann ist die Entropie eines idealen einatomigen Gases ein Maß für die molekulare Unordnung. Das Entropiemaximum, d. h. der stationäre Zustand ist erreicht, wenn keine einzige der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Molekeln eine bevorzugte Lage, Richtung oder Geschwindigkeit besitzt, sondern wenn sich alle Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten nach den Gesetzen des Zufalls, d. h. nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung, um Mittelwerte gruppieren. Macht man die Annahme, daß die Entropie eines Systems in einem bestimmten Zustand *lediglich* durch die Wahrscheinlichkeit W dieses Zustandes bestimmt ist¹⁾, so gelangt man mit Notwendigkeit zu der Gleichung

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

k muß dann eine universelle Konstante sein, die von der stofflichen Natur, sowie den Zustandsvariablen (Energie und Volumen) unabhängig ist.²⁾ Die Wahrscheinlichkeit W ist nach Boltzmann³⁾ für ideale einatomige Gase diejenige Zahl, welche

1) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. § 128 ff.

2) *Anmerkung:* Die der Gleichung (I) gewöhnlich zugefügte, additive unbestimmte Konstante muß konsequenterweise fortgelassen, d. h. = Null gesetzt werden, wenn der Zusammenhang zwischen S und W ein eindeutiger sein soll.

3) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 1. § 6.

angibt, um wievielmals der tatsächliche Zustand des Gases wahrscheinlicher ist als derjenige Zustand gleicher Energie und gleichen Volumens, bei welchem alle Atome gleiche Lage, Richtung und Geschwindigkeit hätten. Die Wahrscheinlichkeit ist also hier nicht, wie gewöhnlich, ein echter Bruch, sondern eine große Zahl. Schließt man auch mehratomige Gase sowie Flüssigkeiten und feste Stoffe in die Betrachtung ein, so kann man W zweckmäßig definieren als diejenige Zahl, welche angibt, um wievielmals der Zustand wahrscheinlicher ist als derjenige, bei welchem die „generalisierten Koordinaten“¹⁾ aller Molekeln die gleichen Mittelwerte besitzen. Diese Definition ist inhaltlich wohl identisch mit der von Planck, l. c., gegebenen, nach welcher die Wahrscheinlichkeit gleich der Anzahl der Komplexionen ist, die der gegebene Zustand umfaßt²⁾, vorausgesetzt, daß die einzelnen Komplexionen alle gleich wahrscheinlich sind.

Nach der Thermodynamik ist jeder in einem abgeschlossenen System von selbst eintretende Vorgang mit einem Wachsen der Entropie verknüpft; nach der kinetischen Theorie wird er gemäß Gleichung (I) durch eine Vermehrung der molekularen Unordnung erklärt, d. h. durch den Übergang eines unwahrscheinlicheren in einen wahrscheinlicheren Zustand. Dieser Gedanke ist jedoch bisher nur bei den Zustandsänderungen idealer Gase, d. h. an physikalisch und chemisch einheitlichen Stoffen, sowie bei den Strahlungserscheinungen durchgeführt worden. Es liegt nun nahe, ihn für alle in der Natur von selbst eintretenden Vorgänge, z. B. für chemische Reaktionen anzuwenden und ganz allgemein irreversible Vorgänge jeder Art als solche anzusprechen, die mit einer Vergrößerung der Wahrscheinlichkeit des abgeschlossenen Systems verbunden sind. Diese Erweiterung des Wahrscheinlichkeitsbegriffes auch auf chemisch verschiedene Zustände der Materie scheint mir eine einfache Konsequenz der Boltzmannschen Anschauung zu sein. Denn die kinetisch-statistische Erklärung der Irreversibilität hätte nur beschränkten Wert, wenn sie lediglich

1) L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie 2. § 25; z. B. Rotationsgeschwindigkeit mehratomiger Molekeln, Schwingungsenergie der Atome innerhalb der Molekeln usw.

2) Vgl. auch A. Einstein, Physik. Zeitschr. 10. p. 187. 1909.

auf die in der Natur relativ seltenen, rein physikalischen Zustandsänderungen bezogen werden dürfte. Demnach kann man als das Grundgesetz der chemischen Kinetik und Statik den folgenden Satz aussprechen:

Befinden sich die Molekeln verschiedener Stoffe in einem adiabatisch abgeschlossenen Raume, so kann nur dann eine Umsetzung zwischen ihnen eintreten, wenn durch diese die molekulare Unordnung des Systems wächst; im Zustand des chemischen Gleichgewichtes ist die Wahrscheinlichkeit des Systems ein Maximum.

Die Fruchtbarkeit dieses Satzes kann sich erst dann erweisen, wenn man die Wahrscheinlichkeiten chemisch verschiedener Stoffe miteinander vergleichen kann, wenn man also z. B. zeigen kann, daß die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Menge Wasserdampf größer ist als die Wahrscheinlichkeit der äquivalenten Menge Knallgas bei gleicher Gesamtenergie und gleichem Volumen. Es ist daher notwendig, einen Maßstab für die Wahrscheinlichkeit jedes einzelnen materiellen Systems zu schaffen. Im folgenden hoffe ich zeigen zu können, daß bei idealen Gasen die oben gegebene Definition der Wahrscheinlichkeit hierzu ausreicht und daß sich gleichzeitig die chemischen Besonderheiten der verschiedenen Gase durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen erklären lassen.

Zu diesem Zweck vergleichen wir die Ausdrücke, die uns die Thermodynamik und die kinetische Theorie für die *Entropie* eines idealen Gases liefert.

2. Thermodynamische Ableitung.

Die Thermodynamik gelangt zur Berechnung der *Entropie* S eines Gases (pro Mol) durch die folgende Überlegung: Bei der umkehrbaren Erwärmung eines Moles des Gases durch Zuführung der Wärme dQ ist der Quotient $dQ/T = dS$ ein totales Differential der Entropie. Wir erhalten also, wenn wir die Gesamtenergie des Gases mit U bezeichnen,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{p dv}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{p dv}{T}.$$

Bei idealen Gasen ist $\partial U / \partial v = 0$ und $p = RT/v$; setzen wir ferner $\partial U / \partial T = c_v$, unabhängig von der Temperatur, so erhalten wir durch Integration

$$(1) \quad S = c_v \ln T + R \ln v + S^1.$$

Die Konstante S^1 kann zwar durch die Thermodynamik nicht bestimmt werden, *sie muß aber für jedes Gas einen bestimmten Wert besitzen* und stellt die Entropie des Gases bei $T = 1$ und $v = 1$ dar. Ihr Zahlenwert hängt also nur von der chemischen Natur des Gases sowie dem Maßstabe ab, nach welchem wir Volumen und Temperatur messen.

Die Bedeutung der Entropiekonstante S^1 zur Beurteilung der chemischen Natur des Gases und seiner Fähigkeit, sich mit anderen Gasen zu vereinigen, erkennt man aus der folgenden einfachen thermodynamischen Ableitung des *Massenwirkungsgesetzes*. Treten die Gase A und B miteinander in Reaktion unter Bildung der Verbindung AB , also nach der Gleichung $A + B = AB$, so besteht bei jeder Temperatur ein bestimmtes Gleichgewicht, bei welchem die Reaktion Halt macht. Im Zustande des Gleichgewichts erfolgt die weitere Umsetzung einer kleinen Menge dm bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen umkehrbar. Wird hierbei die Wärme $Q dm$ entwickelt (Q ist die Wärmetönung der Reaktion), so muß

$$-\frac{Q dm}{T} = dS,$$

d. h. gleich der Entropieänderung sein, die bei der Umsetzung stattfindet. Wir erhalten also

$$-\frac{Q}{T} dm = dS = S_{AB} \cdot dm - S_A dm - S_B dm$$

oder unter Benutzung von (1)

$$-\frac{Q}{T} = (c_{vAB} - c_{vA} - c_{vB}) \ln T + R \ln \frac{v_{AB}}{v_A \cdot v_B} + S_{AB}^1 - S_A^1 - S_B^1$$

oder wenn man die Molekularvolumina v durch die Konzentrationen ersetzt, mittels $c = 1/v$, und bei der Summation die unter Wärmeentwicklung entstehenden Stoffe als positiv, die verschwindenden als negativ in Rechnung setzt

$$(2) \quad \ln \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B} = \frac{Q}{RT} + \frac{\sum c_v}{R} \ln T + \frac{\sum S^1}{R}.$$

Bei idealen Gasen ist die rechte Seite der Gleichung (2) nur eine Funktion der Temperatur und von den Konzen-

trationen unabhängig; daher folgt das sogenannte Massenwirkungsgesetz

$$\ln \frac{c_{AB}}{c_A \cdot c_B} = \ln K_c$$

(bei konstanter Temperatur).

Die Gleichung (2) drückt auch die bekannte Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Wärmetönung und der Temperatur aus. Durch Differentiation geht sie in die van't Hoffsche Gleichung der Reaktionsisochore über. Denn es folgt

$$(2a) \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} + \frac{1}{RT} \frac{dQ}{dT} + \frac{\sum c_v}{R} \cdot \frac{1}{T} = - \frac{Q}{RT^2},$$

da nach Kirchhoff

$$\frac{dQ}{dT} = - \sum c_v$$

ist. Es ist gewöhnlich üblich, die Gleichung (2) rückwärts durch Integration von (2a) zu gewinnen. Setzt man die spezifischen Wärmen der Gase in erster Annäherung konstant, also

$$Q = Q_0 - \sum c_v T,$$

so erhält man durch Integration von (2a)

$$(3) \quad \ln K_c = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\sum c_v}{R} \ln T + J$$

und durch Vergleich mit (2) für die unbestimmte Integrationskonstante J den Ausdruck

$$(3a) \quad J = \frac{\sum S^1}{R} - \frac{\sum c_v}{R} = \frac{\sum (S^1 - c_v)}{R}.$$

Diese Integrationskonstante, deren Zahlenwert gemeinsam mit der Reaktionswärme die Lage des chemischen Gleichgewichts bestimmt, kann also durch eine Summe von Stoffkonstanten dargestellt werden, von denen jede einzelne aus der Entropiekonstanten und der spezifischen Wärme berechenbar ist. Die Entropiekonstante S^1 ist also gewissermaßen ein Maß für die Reaktionsfähigkeit eines Gases. Je größer S^1 ist, um so geringer ist ceteris paribus seine Reaktionsfähigkeit und um so größer sein Bestreben, in unverbundenem Zustande zu beharren.

Führt man in die Gleichung (3) und (3a) an Stelle der Konzentrationen die Partialdrucke ein, gemäß der Gleichung $p = RTc$, so erhält man

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln \frac{p_{AB}}{p_A \cdot p_B} = \ln K_p = \ln K_c + \sum \ln RT \\ \quad \quad \quad = \frac{Q_0}{RT} + \frac{\sum c_r + R}{R} \ln T + J + \sum \ln R \\ \log_{10} K_p = \frac{Q_0}{2,3 RT} + \frac{\sum c_p}{R} \log T + \sum C, \\ \text{wenn} \\ \quad \quad \quad C = \frac{S^1 - c_r + R \ln R}{2,3 R} \text{ ist.} \end{array} \right.$$

Die Zerlegung der Integrationskonstanten in eine Summe von Stoffkonstanten ist besonders von Nernst bei der Darstellung seines Wärmethorems hervorgehoben worden¹⁾; sie folgt, wie man aus obiger Herleitung und dem völlig analogen, bereits von Planck²⁾ und später von Haber³⁾ benutzten Beweise des Massenwirkungsgesetzes erkennt, bereits aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik. Die beiden zuletzt genannten Autoren haben jedoch auf diese Zerlegung keinen Wert gelegt, weil es ihnen unmöglich war, die Summanden einzeln zu bestimmen. Erst Nernst hat durch Aufstellung seines Wärmethorems den Weg gezeigt, auf welchem man zu einer zahlenmäßigen Berechnung dieser Stoffkonstanten aus Dampfdruckmessungen an reinen Stoffen gelangen kann. Den Nernstschen Gedankengang zur Bestimmung dieser Konstanten kann man im Anschluß an die obige Ableitung folgendermaßen formulieren:

Zur Verdampfung eines Moles einer Flüssigkeit (oder eines festen Stoffes) unter ihrem Dampfdruck p muß die Verdampfungswärme L (bei konstantem Volumen) zugeführt werden. Da die Verdampfung umkehrbar erfolgt, so gilt nach dem 2. Hauptsatz die Gleichung

$$\frac{L}{T} = \Delta S = S_g - S_f,$$

wenn ΔS die Differenz der Entropien (pro Mol) im gasförmigen und flüssigen (oder festen) Zustand bedeutet. Nun ist nach

1) W. Nernst, Gött. Nachr. 1906.

2) M. Planck, Thermodynamik, 1. Aufl. 1897. p. 205.

3) F. Haber, Thermodynamik techn. Gasreaktionen. 1905. p. 39.

dem Nernstschen Wärmetheorem S_f lediglich eine Funktion der Temperatur

$$S_f = \int \frac{c_f}{T} dT,$$

ferner ist nach Gleichung (1)

$$S_g = c_v \ln T + R \ln v + S^1 = (c_v + R) \ln T - R \ln p + S^1 + \ln R,$$

mithin

$$\frac{L}{T} = c_p \ln T - R \ln p + S^1 + \ln R - \int \frac{c_f}{T} dT.$$

Die Verdampfungswärme L ist in ihrer Temperaturabhängigkeit gegeben durch

$$\frac{dL}{dT} = c_v - c_f,$$

also, falls c_v unabhängig von der Temperatur angenommen wird

$$L = L_0 + c_v T - \int c_f dT.$$

Mithin wird

$$\ln p = \frac{-L_0}{RT} + \frac{1}{RT} \int c_f dT + \frac{c_p}{R} \ln T - \frac{1}{R} \int \frac{c_f}{T} dT + \frac{S^1 - c_v + R \ln R}{R}$$

und

$$(4a) \quad \log_{10} p = F(T) + C.$$

Durch passende Annahmen gelang es Nernst, die Konstante C , die er als chemische Konstante bezeichnet, für eine Reihe von einfachen Stoffen aus Dampfdruckmessungen zu berechnen.

Erst das Nernstsche Wärmetheorem ermöglicht es also, aus Messungen an *reinen* Stoffen (Dampfdruck von Flüssigkeiten oder festen Körpern) diese, das chemische Verhalten der Gase bestimmende Konstante C und damit nach (4) auch die Entropiekonstante S^1 zu ermitteln.

3. Kinetische Bedeutung der Entropiekonstanten.

Nach Gleichung (I) ergibt sich die Entropie eines Gases aus

$$S = k \ln W.$$

Zur Berechnung von W folgen wir dem sehr klaren und durchsichtigen Gedankengange, den Planck im Anschluß an

1) Vgl. die Formulierung von M. Planck, Thermodynamik, 3. Aufl. p. 268.

Boltzmann im § 138 seiner „Wärmestrahlung“ entwickelt hat, und beschränken uns zunächst auf einatomige ideale Gase.

Bezeichnen wir die Raumkoordinaten im Molekularvolumen v mit x, y, z , die Geschwindigkeitskomponenten mit ξ, η, ζ , so ist die Anzahl der Molekeln, deren Koordinaten zwischen x, y, z und $x + dx, y + dy$, und $z + dz$ und deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen ξ, η, ζ und $\xi + d\xi, \eta + d\eta, \zeta + d\zeta$ liegen, proportional dem Produkt $dx \cdot dy \cdot dz \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta = d\sigma$. Die Anzahl der Molekeln, die diesem „Elementargebiet“ $d\sigma$ angehören, bezeichnen wir mit $f d\sigma$, wobei f als eine Funktion der $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ aufzufassen ist. Dann beträgt also die Anzahl n_1 Molekeln, die im Elementargebiet $d\sigma_1$ liegen, $= f_1 d\sigma_1$, $n_2 = f_2 d\sigma_2$ liegen im Elementargebiet $d\sigma_2$ usw. Summieren wir die n_1, n_2 usw. über alle Elementargebiete, so erhalten wir die Anzahl Molekeln im Mol und erhalten

$$(5) \quad N = \sum (n_1 + n_2 \dots) = \sum (f_1 d\sigma_1 + f_2 d\sigma_2 \dots) = \int f d\sigma.$$

Die Wahrscheinlichkeit des Systems erhalten wir nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung nach Boltzmann zu

$$W = \frac{N!}{n_1! \cdot n_2! \cdot \dots}.$$

Mithin ist

$$(6) \quad S = k \ln N! - k [\ln (f_1 d\sigma_1!) + \ln (f_2 d\sigma_2!) \dots].$$

Machen wir nun die Annahme¹⁾, daß die Elementargebiete $d\sigma$ alle gleich und zwar so groß sind, daß die Anzahl der in ihnen vorhandenen Molekeln eine große Zahl ist²⁾, so können wir zur Auswertung der Entropie die Stirlingsche Näherungsformel

$$\ln p! = p (\ln p - 1)$$

benutzen und erhalten

$$\begin{aligned} S &= k N \ln N - k N - k \sum f d\sigma (\ln f d\sigma - 1) \\ &= k N \ln N - k N - k \sum (f \ln f d\sigma + f d\sigma \cdot \ln d\sigma - f d\sigma). \end{aligned}$$

1) Vgl. den Satz von Liouville bei Boltzmann, l. c. 2. p. 66.

2) Diejenigen Elementargebiete, in denen nur eine kleine Zahl von Molekeln vorhanden ist, sind im Ausdruck (5) und (6) gegen die Elementargebiete mit großer Molekelzahl zu vernachlässigen.

Unter Berücksichtigung von (5) folgt dann

$$(6a) \quad S = k N \ln N - k \int f \ln f d\sigma - k N \ln d\sigma.$$

Zur Berechnung der Funktion f führen wir die Bedingungen ein, daß die Entropie im stationären Zustande ein Maximum und daß die Anzahl N und die gesamte kinetische Energie U der N Molekeln konstant ist, also

$$(7) \quad \delta S = 0 = \int (\ln f + 1) \delta f d\sigma$$

und

$$(8) \quad U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f d\sigma$$

$$(8a) \quad \delta U = 0 = \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \delta f d\sigma$$

und

$$(9) \quad \delta N = 0 = \int \delta f d\sigma$$

ist. Aus den Gleichungen (7)—(9) folgt dann

$$(10) \quad f = \alpha e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

Maxwellscher Verteilungssatz).

Die Auswertung der Konstanten α und β gelingt durch Einsetzen von (10) in (5) und (8) und ergibt

$$(10a) \quad \alpha = \frac{N}{v} \left(\frac{3 m N}{4 \pi U} \right)^{3/2}$$

$$(10b) \quad \beta = \frac{3 m N}{4 U}.$$

Aus Gleichung (6a) folgt dann durch Einsetzen

$$\begin{aligned} S &= k N \ln N - k N \ln d\sigma \\ &\quad - k f [\ln \alpha - \beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] \alpha e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\sigma \\ &= k N \ln N - k N \ln d\sigma - k N \ln \alpha + \frac{3}{2} k N, \\ S &= k N \ln N - k N \ln d\sigma - k N \ln N + k N \ln v \\ &\quad - \frac{3}{2} k N \ln \frac{3 m N}{4 \pi} + \frac{3}{2} k N \ln U + \frac{3}{2} k N \\ &= \frac{3}{2} k N \ln U + k N \ln v + \frac{3}{2} k N \left(1 - \ln \frac{3 m N}{4 \pi} \right) - k N \ln d\sigma. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der thermodynamischen Beziehungen

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{und} \quad \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T}$$

folgt Planck dann ohne weiteres

$$p v = k N T, \quad \text{also} \quad k N = R, \quad U = \frac{3}{2} R T$$

und

$$\frac{\partial U}{\partial T} = c_v = \frac{3}{2} R.$$

Mithin erhalten wir für die Entropie eines einatomigen idealen Gases, da $m N = M$ (Molekulargewicht) ist, pro Mol

$$(11) \quad S = c_v \ln T + R \ln v + c_v \left(1 + \ln \frac{2 \pi R}{M} \right) - R \ln d\sigma.$$

Der Vergleich von (11) mit der rein thermodynamisch abgeleiteten Gleichung (1) (p. 961) ergibt für die Entropiekonstante eines einatomigen Gases

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} S^1 &= c_v \left(1 + \ln \frac{2 \pi R}{M} \right) - R \ln d\sigma \\ &= R \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{2 \pi R}{M} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{d\sigma} \right). \end{aligned} \right.$$

Demnach hängt die Entropiekonstante S^1 außer vom Molekulargewicht auch von der Größe des Elementargebietes $d\sigma$ ab. Dieses Resultat muß befremden, da S^1 nach Gleichung (1) und den folgenden Erörterungen des Massenwirkungsgesetzes für jedes Gas einen ganz bestimmten Wert besitzt, während die Größe des Elementargebietes $d\sigma$ bisher als willkürlich angenommen wurde. Da die reine Kinetik über die Größe von $d\sigma$ bisher nichts aussagen konnte, so offenbart sich hier eine Lücke in der Reihe von Schlußfolgerungen, die von den kinetischen Hypothesen zur Zustandsgleichung der Gase führt.

Daß die Gleichung (12) eine theoretische Bedeutung besitzt, erkennt man daraus, daß sie „dimensionsrichtig“ ist. Der Wert S^1 hängt nämlich, wie p. 962 erörtert wurde, davon ab, in welcher Maßeinheit man das Volumen des Gases angibt. Verändert man den Maßstab für v , so muß S^1 in demselben Maße abnehmen, wie $R \ln v$ zunimmt. Der unter dem Logarithmus auf der rechten Seite der Gleichung (12) stehende

Ausdruck muß daher die Dimension $[l^{-3}]$ besitzen. Dies ist auch tatsächlich der Fall; denn es ist

$$\left[\frac{R}{M}\right] = [l^2 \cdot t^{-2}], \text{ also } \left[\left(\frac{R}{M}\right)^{3/2}\right] = [l^3 \cdot t^{-3}],$$

ferner

$$[d\sigma] = [dx dy dz d\xi d\eta d\zeta] = [l^6 \cdot t^{-3}],$$

also

$$\left[\left(\frac{2\pi R}{M}\right)^{3/2} \cdot \frac{1}{d\sigma}\right] = [t^{-3}] = \left[\frac{1}{v}\right].$$

Die Gleichungen (11) und (12) beweisen also, daß die thermodynamisch-chemischen Eigenschaften eines idealen einatomigen Gases sich nicht durch die Zahl und Masse der Molekeln, ihr Volumen und ihre gesamte kinetische Energie allein darstellen lassen, sondern noch durch eine neue Konstante $d\sigma$ bestimmt werden. Die sechsdimensionale Mannigfaltigkeit $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$, deren Koordinaten den Zustand einer einzigen Molekel in jedem Zeitmoment eindeutig festlegen, darf also, damit die Kinetik der Gase mit der Thermodynamik nicht in Widerspruch gerät, nicht beliebig teilbar angenommen werden, sondern besitzt gewissermaßen eine atomistische Struktur. Die einander gleichen Elementargebiete $d\sigma$, in denen die Zahl der Molekeln so groß ist, daß die Anwendung der Stirlingschen Formel ohne merklichen Fehler statthaft wird, müssen für jedes einzelne Gas einen bestimmten Wert besitzen, der seinerseits für die chemischen Eigenschaften des Gases bestimmend ist.

Die allerdings schwer vorstellbare physikalische Interpretation dieses Ergebnisses würde, da $d\sigma = dv \cdot d\xi \cdot d\eta \cdot d\zeta$ ist, verlangen, daß sich die Molekeln der Gase nicht im ganzen ihnen zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig verteilen und nicht alle möglichen Geschwindigkeiten von Null bis unendlich annehmen können, sondern daß sie sich um einzelne Raumpunkte, etwa wie die Schüsse nach einer Scheibe, anhäufen und daß ihre Geschwindigkeitskomponenten sich *sprungweise* ändern. Die Volumina dieser Häufungsstellen und die Differenzen dieser bevorzugten Geschwindigkeiten sind dann für das chemische Verhalten des Gases maßgebend. Man kann sich diese Verhältnisse vielleicht durch die nachstehenden Figuren veranschaulichen, in welchen die Elementargebiete $d\sigma$

durch die kleinen Quadrate dargestellt sind. In Fig. 1 kann man das gesamte Zustandsfeld in beliebiger Weise in einander gleiche Elementargebiete einteilen, ohne die Bedingung zu verletzen, daß jedes Elementargebiet eine große Zahl von Punkten umschließt. In Fig. 2 dagegen ist nur eine einzige Teilungsmöglichkeit vorhanden.

Zu analogen Ergebnissen ist bekanntlich Planck bei der statistischen Behandlung der Strahlungsentropie gekommen. Er mußte die früher als unendlich teilbar betrachtete Energie

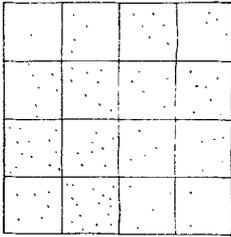


Fig. 1.

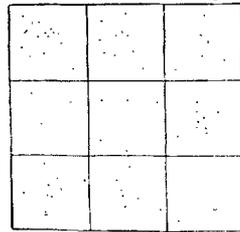


Fig. 2.

als endliche Summe von Elementarquanten auffassen, um die Strahlungserscheinungen mit der Thermodynamik und der Kinetik gleichzeitig in Einklang bringen zu können. Es scheint daher so, als ob die statistische Methode in ihrer heutigen Form nur dann zur analytischen Behandlung des zweiten Hauptsatzes ausreicht, wenn wir alle kontinuierlichen Größen (Energie, Raum usw.) ebenso wie seit alter Zeit die Materie in endliche Elementarquanten zerlegen. Der Grund hierfür dürfte in der Definition der Entropie nach der Gleichung $S = k \ln W$ beruhen; denn man erhält nur dann eine endliche „Wahrscheinlichkeit“ W , wenn man die endliche Anzahl von Molekeln (oder Resonatoren) einer endlichen Anzahl von Bestimmungsstücken zuordnet. Wir stehen also anscheinend, falls nicht irgend ein Fehler in der Schlußweise aufgedeckt wird, vor dem Dilemma, entweder die physikalische Realität endlicher Elementargebiete (und endlicher Energiequanten) zu postulieren oder den *eindeutigen* Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit aufzugeben.

Zu ganz denselben Ergebnissen gelangt man bei der Behandlung der mehratomigen idealen Gase. Bei diesen müssen

wir, wie aus den Werten für die spezifischen Wärmen folgt, annehmen, daß die Wärmeenergie nicht lediglich in der kinetischen Energie der translatorischen Bewegung besteht, sondern daß jede einzelne Molekel noch einen bestimmten Energiebetrag besitzt, der aus der Bewegung der Atome in der Molekel folgt. Es ist bekanntlich Boltzmann u. a. gelungen, durch geeignete Hypothesen den Erscheinungen Rechnung zu tragen. Eine dieser Annahmen besteht z. B. darin, daß eine aus zwei Atomen bestehende Molekel Rotationen um die beiden zur Verbindungslinie der Atome senkrechten Achsen ausführen kann und daß die gesamte Wärmeenergie des Gases sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gleichmäßig auf alle einzelnen Bewegungsformen (Freiheitsgrade) verteilt. Dann ist der Zustand einer zweiatomigen Molekel außer durch die Koordinaten $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$ noch durch die beiden Koordinaten u und v bestimmt, wenn u und v den beiden neu eingeführten Winkelgeschwindigkeiten proportional sind. Die gesamte, nunmehr achtdimensionale Mannigfaltigkeit teilen wir wieder in gleich große Elementargebiete $d\sigma = dx dy dz d\xi d\eta d\zeta du dv$ und setzen die Zahl der Molekeln, die sich in einem Elementargebiet $d\sigma$ befinden, $= f d\sigma$. Dann gelten ebenso wie p. 967 angegeben, die Gleichungen

$$N = \int f d\sigma,$$

$$S = k N \ln N - k \int f \ln f d\sigma - k N \ln d\sigma$$

und

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) f d\sigma.$$

Für den stationären Zustand erhält man wie oben

$$f = \alpha e^{-\beta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)}$$

und für die Konstanten α und β die Werte

$$\alpha = \frac{N}{v} \left(\frac{5 m N}{4 \pi U} \right)^{5/2}, \quad \beta = \frac{5 m N}{4 U}$$

und daher

$$(12 a) \quad S = \frac{5}{2} R \ln T + R \ln v + R \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2 \pi R}{M} \right)^{5/2} \cdot \frac{1}{d\sigma} \right),$$

woraus sich $c_v = \frac{5}{2} R$ ergibt, wie es auch empirisch bei den meisten zweiatomigen Gasen (H_2, N_2, O_2, CO, HCl usw.) angenähert gefunden wurde.

Bei dreiatomigen idealen Gasen kann man entsprechend Rotationen um drei zueinander senkrechte Achsen annehmen, mit den Winkelgeschwindigkeiten proportional u , v , w . Dann ist das Elementargebiet gegeben durch

$$d\sigma = dx dy dz d\xi d\eta d\zeta du dv dw,$$

die Energie durch

$$U = \frac{m}{2} \int (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2 + w^2) f d\sigma$$

und man erhält für die Entropie

$$(12b) \quad S = 3 R \ln T + R \ln v + R \left(3 + \ln \left(\frac{2 \pi R}{M} \right)^3 \cdot \frac{1}{d\sigma} \right),$$

woraus für die spezifischen Wärmen $c_v = 3 R$ folgt, was auch angenähert für H_2O -Dampf, wenigstens bei tiefen Temperaturen, gefunden wurde.

Fassen wir die Resultate der kinetischen Betrachtungsweise zusammen, so ergibt sich, daß die Entropie eines Moles des Gases stets gegeben ist durch Volumen und Temperatur, ferner durch die Zahl der Freiheitsgrade, das Molekulargewicht und eine Größe $d\sigma$ (bzw. ihren Logarithmus), der für jedes Gas einen bestimmten, aus der Theorie vorläufig nicht deduzierbaren Wert besitzt.

Es besteht nun die Möglichkeit, anzunehmen, daß dieses Elementargebiet $d\sigma$, wenigstens für Gase mit gleicher Atomzahl in der Molekel, eine universelle Konstante ist. Diese Hypothese können wir prüfen, wenn wir die von Nernst berechneten Zahlenwerte der „Chemischen Konstanten“ benutzen. Nach p. 964, Gleichung (4) ist

$$S^1 = 2,3 C \cdot R + c_v - R \ln R$$

und nach p. 968, Gleichung (12)

$$S^1 = c_v \left(1 + \ln \frac{2 \pi R}{M} \right) - R \ln d\sigma.$$

Mithin

$$2,3 C \cdot R = c_v \cdot \ln \frac{2 \pi R}{M} + R \ln R - R \ln d\sigma.$$

Für Gase mit gleicher Atomzahl besitzt c_v denselben Wert. Wäre auch $d\sigma$ von der chemischen Natur unabhängig, so würde

$$C = \text{Const.} - \frac{c_v}{R} \ln M,$$

d. h. es müßte die chemische Konstante C mit wachsendem Molekulargewicht abnehmen. Tatsächlich zeigt die Tabelle nach Nernst¹⁾ das Gegenteil:

H_2	N_2	O_2	HCl	HJ
$C = 1,6$	$2,6$	$2,8$	$3,0$	$3,4$

Nernst hat zur Berechnung der Konstanten C die Gleichung (4a) p. 965 in der Form

$$\log p = - \frac{L_0}{2,3 R T} + 1,75 \log T - \frac{\sigma}{R} \cdot T + C$$

benutzt (vgl. Lehrbuch, 6. Aufl. p. 708). Die zur Ableitung dieser Gleichung notwendigen Annahmen über den Gang der spezifischen Wärmen der festen oder flüssigen Phase bei tiefen Temperaturen treffen nun aber nach den theoretischen Anschauungen von Einstein sowie nach den neueren Bestimmungen, die im Nernstschen Laboratorium ausgeführt wurden, nicht zu. Demnach müßte die Form der Funktion $F(T)$ und entsprechend der Zahlenwert von C geändert werden, doch ist kaum anzunehmen, daß die Reihenfolge der C -Werte für die verschiedenen Stoffe dadurch vollständig umgekehrt würde. Daher erscheint der Schluß berechtigt, daß die Konstante $d\sigma$ entgegen der oben versuchsweise eingeführten Annahme für jedes Gas einen anderen Wert besitzt. Es mag dahin gestellt bleiben, ob nicht $d\sigma$ vielleicht eine bisher unbekannte Funktion des Molekulargewichtes des betr. Gases ist.

Es läßt sich ferner zeigen, daß das Elementargebiet $d\sigma$ für jedes Gas nur dann einen bestimmten konstanten Wert besitzt, wenn man, wie dies bisher stets geschehen ist, gleiche molekulare Mengen der verschiedenen Gase miteinander vergleicht. Der Wert von $d\sigma$ hängt nämlich, ebenso wie z. B. die Masse und das Volumen eines Gases von der Anzahl der vorhandenen Molekeln ab und ist ebenso wie die Masse und das Volumen dieser direkt proportional. Um dies zu beweisen, vergleichen wir wieder die von der Thermodynamik und der Kinetik gelieferten Ausdrücke für die Entropie.

1) W. Nernst, Lehrbuch, 6. Aufl. p. 708.

Für eine beliebige Menge eines und desselben Gases ist also das Elementargebiet $d\sigma$ proportional der Zahl der vorhandenen Molekeln. Offenbar ist das Volumen der Häufungsstellen (p. 969) um so größer, je mehr Molekeln in ihnen enthalten sind.

4. Kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes.

Wir wollen nun die gewonnenen Ergebnisse dazu benutzen, um die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes mittels der kinetischen Theorie abzuleiten, da wir jetzt die absoluten Wahrscheinlichkeiten verschiedener Stoffe miteinander vergleichen können (vgl. p. 961).

Bereits Boltzmann hat die Wahrscheinlichkeitsbetrachtung auf chemische Gleichgewichtserscheinungen angewendet. Es gelang ihm, die Gleichungen, welche die Abhängigkeit der Gasdissoziation von Temperatur und Druck beherrschen, auf Grund kinetischer Vorstellungen abzuleiten, indem er die Wahrscheinlichkeit dafür berechnete, daß sich eine Molekel in der sogenannten „Wirkungssphäre“ einer anderen Molekel befand.¹⁾ Später haben sich Natanson²⁾, Jäger³⁾ und Krüger⁴⁾ erfolgreich mit diesem Problem befaßt. Alle diese Forscher haben aber, um die empirisch und thermodynamisch richtigen Gleichungen ableiten zu können, ganz bestimmte spezielle Annahmen über den Mechanismus der Verbindungsbildung aussprechen müssen, deren unabhängige Prüfung sich bisher nicht ermöglichen ließ. Im folgenden hoffe ich die Gleichgewichtserscheinungen in idealen Gasen erschöpfend behandeln zu können lediglich auf Grund des auf p. 961 ausgesprochenen Grundsatzes, daß *im Zustande des chemischen Gleichgewichtes die „Wahrscheinlichkeit“ eines adiabatisch abgeschlossenen Systems ein Maximum ist.*

Um die zur Ableitung der Gleichgewichtsbedingung notwendigen Rechnungen möglichst übersichtlich zu gestalten,

1) Vorlesungen über Gastheorie. 2. p. 177 ff.

2) L. Natanson, Wied. Ann. 38. p. 288. 1889.

3) W. Jäger, vgl. Winkelmann, Handb. d. Physik. 3. p. 725. (2. Auflage).

4) F. Krüger, Göttinger Nachrichten 1908. p. 318.

will ich sie an dem klassischen Beispiel der Dissoziation des Joddampfes durchführen.

Im Volumen v befinden sich n_1 Atome Jod (J) von der Masse m und n_2 Molekeln J_2 von der Masse $2m$. Behalten wir die frühere Bezeichnungsweise bei, so ist die Energie eines Jodatoms gegeben durch

$$u_1 = \frac{m}{2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + a$$

und die Energie einer Jodmolekel

$$u_2 = m(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) + b.$$

a und b sind die nichtkinetischen Energiebeträge der Atome und Molekeln; daß diese in der Regel auch bei den einatomigen Gasen einen endlichen Wert besitzen müssen, geht aus folgender Überlegung hervor: Es bedeutet $b - 2a$ die Energie, die bei der Dissoziation der J_2 -Molekel bei Null-Grad ab nach außen abgegeben wird. Da diese einen negativen Wert besitzt, so muß a positiv sein. Möglicherweise ist a ein Maß für die Kraft, mit der die Valenzelektronen im Atom festgehalten werden, beziehungsweise für die kinetische Energie der Elektronen innerhalb des Atoms.

Die Gesamtenergie U der im Volumen v vorhandenen Molekeln und Atome ist also gegeben durch

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} U = \frac{m}{2} f(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) f_1 d\sigma_1 + n_1 a + m f(\xi^2 + \eta^2 \\ + \zeta^2 + u^2 + v^2) f_2 d\sigma_2 + n_2 b, \end{aligned} \right.$$

wenn wir das Elementargebiet der n_1 Jodatome mit $d\sigma_1$, und das Elementargebiet der n_2 Molekeln J_2 mit $d\sigma_2$ bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit des Systems ist gegeben durch das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der n_1 Atome J und der n_2 Molekeln J_2 , also $W = W_1 \cdot W_2$ und die Entropie des Systems $S = k \ln W_1 + k \ln W_2$ oder

$$(19) \quad \left\{ \begin{aligned} S = k n_1 \ln n_1 - k f f_1 \ln f_1 d\sigma_1 - k n_1 \ln d\sigma_1 \\ + k n_2 \ln n_2 - k f f_2 \ln f_2 d\sigma_2 - k n_2 \ln d\sigma_2. \end{aligned} \right.$$

Die n_2 Molekeln J_2 stehen mit den n_1 Atomen J im Dissoziationsgleichgewicht, falls sich beim Verschwinden von δn_2 Molekeln J_2 und dem gleichzeitigen Entstehen von $\delta n_1 = -2\delta n_2$

Atomen J bei Konstanz des Volumens und der Gesamtenergie die Wahrscheinlichkeit W und die Entropie S des Systems nicht ändern, falls also für $\partial U = 0$ auch $\partial S = 0$ ist. Mithin ergibt sich aus (18)

$$(18a) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta U = 0 &= \frac{m}{2} f (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \delta f_1 \delta \sigma_1 + \delta n_1 \cdot a + m f (\xi^2 \\ &+ \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2) \delta f_2 \delta \sigma_2 + \delta n_2 \cdot b \end{aligned} \right.$$

und aus (19)

$$(19a) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta S = 0 &= \delta n_1 \ln n_1 + \delta n_1 - f \delta f_1 \ln f_1 d \sigma_1 - f \delta f_1 d \sigma_1 \\ &- \delta n_1 \ln d \sigma_1 + \delta n_2 \ln n_2 + \delta n_2 - f \delta f_2 \ln f_2 d \sigma_2 \\ &- f \delta f_2 d \sigma_2 - \delta n_2 \ln d \sigma_2. \end{aligned} \right.$$

Berücksichtigen wir $f f_1 d \sigma_1 = n_2$, $f f_2 d \sigma_2 = n_2$ und $\delta n_1 = -2 \delta n_2$, so geht (19a) über in

$$(19b) \quad \left\{ \begin{aligned} \delta n_2 \ln \frac{n_2}{n_1^2} - f \delta f_1 \ln f_1 d \sigma_1 - f \delta f_2 \ln f_2 d \sigma_2 \\ - \delta n_2 \cdot \ln \frac{d \sigma_2}{d \sigma_1^2} = 0, \end{aligned} \right.$$

(19b) und (18a) können gleichzeitig nur erfüllt sein, wenn

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} f_1 &= \alpha_1 e^{-\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \\ f_2 &= \alpha_2 e^{-2\beta(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 + u^2 + v^2)} \end{aligned} \right.$$

und

$$(21) \quad \ln \frac{n_2}{n_1^2} - \ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1^2} - 2 \frac{[b - 2a] \cdot \beta}{m} - \ln \frac{d \sigma_2}{d \sigma_1^2} = 0 \text{ ist.}$$

Gleichung (21) stellt die Bedingung des Dissoziationsgleichgewichtes dar. Zur Bestimmung der Konstanten α_1 , α_2 und β setzen wir die Gleichungen (20) in (18) ein und berücksichtigen ferner, daß $f f_1 d \sigma_1 = n_1$ und $f f_2 d \sigma_2 = n_2$ ist. Dann ergibt sich

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} n_1 &= \alpha_1 v \cdot \left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2} \\ n_2 &= \alpha_2 v \cdot \left(\frac{\pi}{2\beta}\right)^{3/2} \end{aligned} \right.$$

und

$$(23) \quad U = \frac{3 m n_1}{4 \beta} + \frac{5 m n_2}{4 \beta} + n_1 a + n_2 b.$$

Mittels der 3 Gleichungen (22) und (23) sind die 3 Konstanten α_1 , α_2 und β aus m , v , n_1 und n_2 zu berechnen. Die Ausrechnung wird sehr einfach, wenn wir berücksichtigen, daß

die ersten beiden Summanden der Gleichung (23) je die kinetische Energie der beiden einzelnen Gase in Volumen v darstellen (vgl. auch Gleichung (10b) p. 967). Demnach ist unter Berücksichtigung dessen, was wir für einheitliche Gase gefunden hatten,

$$\frac{3}{4} \frac{m n_1}{\beta} = \frac{3}{2} \frac{n_1}{N} R T \quad \text{und} \quad \frac{5}{4} \frac{m n_2}{\beta} = \frac{5}{2} \frac{n_2}{N} R T,$$

also

$$\beta = \frac{m N}{2 R T}.$$

Setzen wir diesen Wert, sowie die Werte aus (22) in (21) ein, so folgt

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln v \cdot \left(\frac{R T \cdot \pi}{m N} \right)^{3/2} - \ln v^2 \cdot \left(\frac{2 \pi R T}{m N} \right)^3 - \frac{(b-2a)N}{R T} \\ - \ln \frac{d \sigma_2}{d \sigma_1^2} = 0. \end{array} \right.$$

Nun ist $m N = M$ (Atomgewicht des Jod),

$$- N \cdot (b - 2a) = + Q_0$$

die Wärmemenge, die bei der Bildung eines Moles J_2 bei Null-Grad abs. entwickelt wird, und ferner nach Gleichung (17) p. 974

$$d \sigma_1 = \frac{n_1}{N} d \sigma_{N_1}, \quad d \sigma_2 = \frac{n_2}{N} d \sigma_{N_2}.$$

Mithin geht (24) über in

$$\ln \frac{n_1^2}{n_2} \cdot \frac{1}{N v} + \frac{5}{2} \ln \frac{R T \pi}{M} - 3 \ln \frac{2 \pi R T}{M} + \frac{Q_0}{R T} - \ln \frac{d \sigma_{N_2}}{d \sigma_{N_1}^2} = 0.$$

Um den Vergleich mit der thermodynamisch abgeleiteten Gleichgewichtsbedingung zu ermöglichen, führen wir die molekularen Konzentrationen

$$c_J = \frac{n_1}{N \cdot v} \quad \text{und} \quad c_{J_2} = \frac{n_2}{N \cdot v}$$

und ferner die spezifischen Wärmen

$$c_{v,J} = \frac{3}{2} R \quad \text{und} \quad c_{v,J_2} = \frac{5}{2} R$$

ein und erhalten

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} \ln \frac{c_{J_2}}{c_{J_2}} &= \frac{Q_0}{R T} + \frac{c_{v, J_2}}{R} \ln T - \frac{2 c_{v, J}}{R} \ln T + \frac{c_{v, J}}{R} \ln \frac{2 R \pi}{M_{J_2}} \\ &\quad - \frac{2 c_{v, J}}{R} \ln \frac{2 R \pi}{M_J} - \ln \frac{d \sigma_{N_2}}{d \sigma_{N_2}} \\ &= \frac{Q_0}{R T} + \frac{\sum c_v}{R} \ln T + \sum \left(\frac{c_v}{R} \ln \cdot \frac{2 \pi R}{M} - \ln d \sigma_N \right) \\ &= \frac{Q_0}{R T} + \frac{\sum c_v}{R} \ln T + \frac{\sum (S^1 - c_v)}{R} \end{aligned} \right.$$

also völlige Identität mit den Gleichungen (3), (3a) (p. 963) und (12) p. 968).

Der im ersten Abschnitt (p. 961) ausgesprochene Grundsatz vermag also in Verbindung mit der weiterhin begründeten Erweiterung der Gastheorie die speziellen Hypothesen Boltzmanns und seiner Nachfolger zu ersetzen. Er gilt offenbar nicht nur für ideale Gase, sondern für sämtliche chemische Reaktionen. Damit gibt er zugleich eine kinetische Erklärung für die angenäherte Gültigkeit des Berthelotschen Prinzips, das aus der reinen Mechanik nicht abzuleiten ist. Nach Berthelot sollen nur exotherme Reaktionen von selbst eintreten können, d. h. nur solche, bei deren adiabatischem Ablauf die Temperatur des reagierenden Systems steigt. Da besonders bei tiefen Temperaturen (bei flüssigen und festen Stoffen) wahrscheinlich die molekulare Unordnung mit wachsender Temperatur stark ansteigt, so werden die unter Wärmeentwicklung verlaufenden, also zu einer Temperatursteigerung führenden Reaktionen dann meist mit einer Zunahme der gesamten molekularen Unordnung verbunden sein. Erst bei hohen Temperaturen im Gaszustande wird der Temperatureinfluß auf die „Wahrscheinlichkeit“ relativ gering. Daher finden wir bei tiefen Temperaturen das Berthelotsche Prinzip fast ausnahmslos erfüllt, während bei hohen Temperaturen auch endotherme Reaktionen auftreten. Auch die kinetische Erklärung des Nernstschen Wärmethorems, die ich kürzlich gegeben habe¹⁾, fügt sich dieser Anschauung ein.

Die oben gegebene kinetische Ableitung des Massenwirkungsgesetzes fußt auf der Annahme, daß sich auch bei den

1) O. Sackur, Ann. d. Phys. 34, p. 455. 1911.

mehratomigen Gasen die gesamte kinetische Energie gleichmäßig auf alle Freiheitsgrade verteilt. Dies ist aber bei den realen mehratomigen Gasen nicht streng der Fall, da ihre spezifischen Wärmen ausnahmslos mit steigender Temperatur ansteigen. Nernst hat daher kürzlich die Hypothese eingeführt¹⁾, daß bei hohen Temperaturen Schwingungen der Atome innerhalb der Molekeln auftreten, deren Energie sich aus Vielfachen eines Elementarquantums zusammensetzt. Durch diese Annahme würde natürlich die analytische Form der Gleichgewichtsbedingung (25) modifiziert werden, doch dürfte die kinetische Ableitung der richtigen Gleichung keine prinzipiellen Schwierigkeiten bieten.

Zusammenfassung.

Es wird der Versuch gemacht, die Boltzmann-Planckschen Anschauungen vom Zusammenhange von Entropie und Wahrscheinlichkeit zur Erklärung irreversibler chemischer Reaktionen heranzuziehen. Zu diesem Zwecke muß ein Maß für die „Wahrscheinlichkeit“ chemisch verschiedener Stoffe eingeführt werden. Dies ist für ideale Gase möglich, aber nur durch die Annahme, daß die Molekeln der Gase sich nicht gleichmäßig in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume verteilen, sondern gewisse Häufungsstellen von endlichem Volumen besitzen, und daß ferner ihre bevorzugten Geschwindigkeitskomponenten endliche Differenzen aufweisen. Dann kann man die Gesetze des chemischen Gleichgewichtes ohne weitere Hypothesen über den Mechanismus der Verbindungsbildung ableiten, lediglich auf Grund des Satzes, daß jede von selbst eintretende chemische Reaktion zu einer Vermehrung der molekularen Unordnung führt.

Breslau, September 1911.

1) W. Nernst, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 17. p. 265. 1911.

(Eingegangen 6. Oktober 1911.)
