

# Quantentheorie des einatomigen idealen Gases.

VON A. EINSTEIN.

Eine von willkürlichen Ansätzen freie Quantentheorie des einatomigen idealen Gases existiert bis heute noch nicht. Diese Lücke soll im folgenden ausgefüllt werden auf Grund einer neuen, von Hrn. D. BOSE erdachten Betrachtungsweise, auf welche dieser Autor eine höchst beachtenswerte Ableitung der PLANCKSchen Strahlungsformel gegründet hat<sup>1</sup>.

Der im folgenden im Anschluß an BOSE einzuschlagende Weg läßt sich so charakterisieren. Der Phasenraum eines Elementargebildes (hier eines einatomigen Moleküls) in bezug auf ein gegebenes (dreidimensionales) Volumen wird in »Zellen« von der Ausdehnung  $h^3$  eingeteilt. Sind viele Elementargebilde vorhanden, so ist deren für die Thermodynamik in Betracht kommende (mikroskopische) Verteilung durch die Art und Weise charakterisiert, wie die Elementargebilde über diese Zellen verteilt sind. Die »Wahrscheinlichkeit« eines makroskopisch definierten Zustandes (im PLANCKSchen Sinne) ist gleich der Anzahl der verschiedenen mikroskopischen Zustände, durch welche der makroskopische Zustand realisiert gedacht werden kann. Die Entropie des makroskopischen Zustandes und damit das statistische und thermodynamische Verhalten des Systems wird dann durch den BOLTZMANNschen Satz bestimmt.

## § 1. Die Zellen.

Das Phasenvolumen, welches zu einem gewissen Bereich der Koordinaten  $x, y, z$  und zugehörigen Momente  $p_x, p_y, p_z$  eines einatomigen Moleküls gehört, wird durch das Integral

$$\Phi = \int dx dy dz dp_x dp_y dp_z \quad (1)$$

ausgedrückt. Ist  $V$  das dem Molekül zur Verfügung stehende Volumen, so ist das Phasenvolumen aller Zustände, deren Energie  $E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$  kleiner ist als ein bestimmter Wert  $E$ , gegeben durch

$$\Phi = V \cdot \frac{4}{3} \pi (2mE)^{\frac{3}{2}}. \quad (1a)$$

<sup>1</sup> Erscheint nächstens in der »Zeitschr. für Physik«.

Die Zahl  $\Delta s$  der Zellen, welche zu einem bestimmten Elementargebiet  $\Delta E$  der Energie gehört, ist folglich

$$\Delta s = 2\pi \frac{V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \Delta E. \quad (2)$$

Bei beliebig klein gegebenen  $\frac{\Delta E}{E}$  kann man  $V$  stets so groß wählen, daß  $\Delta s$  eine sehr große Zahl ist.

## § 2. Zustands-Wahrscheinlichkeit und Entropie.

Wir definieren nun den makroskopischen Zustand des Gases.

Es seien nun im Volumen  $Vn$  Moleküle von der Masse  $m$  vorhanden.  $\Delta n$  derselben mögen Energiewerte zwischen  $E$  und  $E + \Delta E$  besitzen. Dieselben verteilen sich unter die  $\Delta s$  Zellen. Unter den  $\Delta s$  Zellen sollen enthalten

$$\begin{aligned} p_0 \Delta s & \text{ kein Molekül,} \\ p_1 \Delta s & \text{ 1 Molekül,} \\ p_2 \Delta s & \text{ 2 Moleküle} \\ & \text{ usw.} \end{aligned}$$

Die zur  $s$ ten Zelle gehörigen Wahrscheinlichkeiten  $p_r$  sind dann offenbar Funktionen der Zellenzahl  $s$  und des ganzzahligen Index  $r$ , und sie sollen daher im folgenden ausführlicher mit  $p_r^s$  bezeichnet werden. Es ist offenbar für alle  $s$

$$\sum_r p_r^s = 1. \quad (3)$$

Bei gegebenen  $p_r^s$  und gegebenem  $\Delta n$  ist die Anzahl der möglichen Verteilungen der  $\Delta n$  Moleküle über das betrachtete Energiegebiet gleich

$$\frac{\Delta s!}{\prod_{r=0}^{r=\infty} (p_r^s \Delta s)!},$$

was nach dem STIERLINGSchen Satze und der Gleichung (3) durch

$$\frac{1}{\prod_r p_r^{s \Delta s p}}$$

ersetzt werden kann, wofür man auch das über alle  $r$  und  $s$  laufende Produkt

$$\frac{1}{\prod_{r,s} p_r^{s p_r^s}} \quad (4)$$

setzen kann. Erstreckt man die Produktbildung über alle Werte von  $s$  von 1 bis  $\infty$ , so stellt (4) offenbar die Gesamtzahl der Komplexionen bzw. die Wahrscheinlichkeit im PLANCKSchen Sinne eines durch die  $p_r^s$  definierten (makroskopischen) Zustandes des Gases dar. Für die Entropie  $S$  dieses Zustandes liefert der BOLTZMANNsche Satz den Ausdruck

$$S = - \kappa \lg \sum_{sr} (p_r^s \lg p_r^s). \quad (5)$$

## § 3. Thermodynamisches Gleichgewicht.

Beim thermodynamischen Gleichgewicht ist  $S$  ein Maximum, wobei außer (3) den Nebenbedingungen zu genügen ist, daß die Gesamtzahl  $n$  der Atome sowie deren Gesamtenergie  $\bar{E}$  gegebene Werte besitzen. Diese Bedingungen drücken sich offenbar in den beiden Gleichungen aus<sup>1</sup>

$$n = \sum_{sr} r p_r^s \quad (6)$$

$$\bar{E} = \sum_{sr} E^s r p_r^s, \quad (7)$$

wobei  $E^s$  die Energie eines Moleküls bedeutet, welches zur  $s$ ten Phasenzelle gehört. Aus (1a) folgert man leicht, daß

$$\left. \begin{aligned} E^s &= c s^{\frac{2}{3}} \\ c &= (2m)^{-1} h^2 \left( \frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Durch Ausführung der Variation nach den  $p_r^s$  als Variablen findet man, daß bei passender Wahl der Konstanten  $\beta^s$ ,  $A$  und  $B$

$$\left. \begin{aligned} p_r^s &= \beta^s e^{-\alpha^s r} \\ \alpha^s &= A + B s^{\frac{2}{3}} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

sein muß. Gemäß (3) muß hierbei sein

$$\beta^s = 1 - e^{-\alpha^s}. \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich zunächst für die mittlere Zahl der Moleküle pro Zelle

$$= \sum_r r p_r^s = \beta^s \sum_r r e^{-\alpha^s r} = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} (\sum e^{-\alpha^s r}) = -\beta^s \frac{d}{d\alpha^s} \left( \frac{1}{1 - e^{-\alpha^s}} \right) = \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}. \quad (11)$$

Die Gleichungen (6) und (7) nehmen also die Form an

$$n = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (6a)$$

$$\bar{E} = c \sum_s \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s} - 1}, \quad (7a)$$

welche Gleichungen zusammen mit

$$\alpha^s = A + B s^{\frac{2}{3}}$$

die Konstanten  $A$  und  $B$  bestimmen. Damit ist das Gesetz der makroskopischen Zustandsverteilung für das thermodynamische Gleichgewicht vollständig bestimmt.

<sup>1</sup>  $n^s = \sum_r r p_r^s$  ist nämlich die im Mittel auf die  $s$ te Zelle entfallende Zahl von Molekülen.

Durch Einsetzen der Ergebnisse dieses Paragraphen in (5) ergibt sich für die Gleichgewichtsentropie der Ausdruck

$$S = -\kappa \left\{ \sum_s [\lg(1 - e^{-\alpha^s})] - An - \frac{B}{c} \bar{E} \right\}. \quad (12)$$

Wir haben nun die Temperatur des Systems zu berechnen. Zu dem Zweck wenden wir die Definitionsgleichung der Entropie auf eine unendlich kleine isopyknische Erwärmung an und erhalten

$$d\bar{E} = TdS = -\kappa T \left\{ \sum_s \frac{d\alpha^s}{1 - e^{-\alpha^s}} - n dA - \frac{\bar{E}}{c} dB - Bd \left( \frac{\bar{E}}{c} \right) \right\},$$

was mit Rücksicht auf (9), (6) und (7) ergibt

$$d\bar{E} = \kappa T B d \left( \frac{\bar{E}}{c} \right) = \kappa T \frac{B}{c} d\bar{E}$$

oder

$$\frac{1}{\kappa T} = \frac{B}{c}. \quad (13)$$

Damit ist auch die Temperatur indirekt durch die Energie und die übrigen gegebenen Größen ausgedrückt. Aus (12) und (13) folgt noch, daß die freie Energie  $F$  des Systems gegeben ist durch

$$F = \bar{E} - TS = \kappa T \left\{ \lg \sum_s (1 - e^{-\alpha^s}) - An \right\}. \quad (14)$$

Für den Druck  $p$  des Gases ergibt sich hieraus

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\kappa T \frac{\bar{E}}{c} \frac{\partial B}{\partial V} = -\bar{E} \frac{\partial \lg c}{\partial V} = \frac{2}{3} \frac{\bar{E}}{V}. \quad (15)$$

Es ergibt sich also das merkwürdige Resultat, daß die Beziehung zwischen der kinetischen Energie und dem Druck genau gleich herauskommt wie in der klassischen Theorie, wo sie aus dem Virialsatz abgeleitet wird.

#### § 4. Die klassische Theorie als Grenzfall.

Vernachlässigt man die Einheit gegenüber  $e^{\alpha^s}$ , so erhält man die Ergebnisse der klassischen Theorie; aus dem folgenden wird sich bald ergeben, unter was für Bedingungen diese Vernachlässigung berechtigt ist. Gemäß (11), (9), (13) ist dann die mittlere Zahl  $n^s$  der Moleküle pro Zelle gegeben durch

$$n^s = e^{-\alpha^s} = e^{-A} \cdot e^{-\frac{E^s}{\kappa T}}. \quad (11a)$$

Die Zahl der Moleküle, deren Energie in dem Elementarbereich  $dE^s$  liegt, ist also gemäß (8) gegeben durch

$$\frac{3}{2} c^{-\frac{3}{2}} e^{-A} e^{-\frac{E}{\kappa T}} E^{\frac{1}{2}} dE, \quad (11b)$$

im Einklang mit der klassischen Theorie. Gleichung (6) liefert demnach bei Anwendung derselben Vernachlässigung

$$e^A = \pi^{\frac{3}{2}} h^{-3} \frac{V}{n} (2 m \kappa T)^{\frac{3}{2}}. \quad (16)$$

Für Wasserstoffgas von Atmosphärendruck ist diese Größe etwa gleich  $6 \cdot 10^4$ , also sehr groß gegen 1. Hier liefert also die klassische Theorie noch eine recht gute Näherung. Der Fehler nimmt aber mit wachsender Dichte und mit sinkender Temperatur erheblich zu und ist für Helium in der Gegend des kritischen Zustandes recht beträchtlich; allerdings kann dann von einem idealen Gase durchaus nicht mehr die Rede sein.

Wir berechnen nun aus (12) die Entropie für unseren Grenzfall. Indem man in (12)  $\lg(1 - e^{-\alpha^s})$  durch  $-e^{-\alpha^s}$  und dies durch  $-\frac{1}{e^{\alpha^s} - 1}$  ersetzt, erhält man unter Berücksichtigung von (6a)

$$S = \nu R \lg \left[ e^{\frac{5}{2}} \frac{V}{h^3 n} (2 \pi m \kappa T)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (17)$$

wobei  $\nu$  die Anzahl der Mole,  $R$  die Konstante der Zustandsgleichung der idealen Gase bedeutet. Dies Ergebnis über den Absolutwert der Entropie steht im Einklang mit wohlbekanntem Ergebnissen der Quantenstatistik.

Nach der hier gegebenen Theorie ist das NERNSTSCHE Theorem für ideale Gase erfüllt. Zwar lassen sich unsere Formeln auf extrem tiefe Temperaturen nicht unmittelbar anwenden, weil wir bei ihrer Ableitung vorausgesetzt haben, daß die  $p_s^s$  sich nur relativ unendlich wenig ändern, wenn  $s$  sich um 1 ändert. Indessen erkennt man unmittelbar, daß die Entropie beim absoluten Nullpunkt verschwinden muß. Denn dann befinden sich alle Moleküle in der ersten Zelle; für diesen Zustand gibt es aber nur eine einzige Verteilung der Moleküle im Sinne unserer Zählung. Hieraus folgt unmittelbar die Richtigkeit der Behauptung.

### § 5. Die Abweichung von der Gasgleichung der klassischen Theorie.

Unsere Ergebnisse bezüglich der Zustandsgleichung sind in folgenden Gleichungen, enthalten:

$$n = \sum_{\sigma} \frac{1}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (18) \quad (\text{vgl. (6a)})$$

$$\bar{E} = \frac{3}{2} pV = c \sum_{\sigma} \frac{s^{\frac{2}{3}}}{e^{\alpha^s} - 1} \quad (19) \quad (\text{vgl. (7a) und (15)})$$

$$\alpha^s = A + \frac{c s^{\frac{2}{3}}}{\kappa T} \quad (20) \quad (\text{vgl. (9) und (13)})$$

$$c = \frac{E^s}{s^{\frac{2}{3}}} = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{4}{3} \pi V \right)^{-\frac{2}{3}}. \quad (21) \quad (\text{vgl. (8)})$$

Diese Ergebnisse wollen wir nun umformen und diskutieren. Aus den Überlegungen des § 4 geht hervor, daß die Größe  $e^{-A}$ , welche wir mit  $\lambda$  bezeichnen wollen, kleiner als 1 ist. Sie ist ein Maß für die »Entartung« des Gases. Wir können nun (18) und (19) in Form von Doppelsummen so schreiben

$$n = \sum_{s\tau} \lambda^\tau e^{-\frac{\sigma s^3 \tau}{\kappa T}} \quad (18a)$$

$$\bar{E} = c \sum_{s\tau} s^3 \lambda^\tau e^{-\frac{\sigma s^3 \tau}{\kappa T}}, \quad (19a)$$

wobei über  $\tau$  für alle  $\sigma$  von 1 bis  $\infty$  zu summieren ist.

Wir können die Summation über  $s$  ausführen, indem wir sie durch eine Integration von 0 bis  $\infty$  ersetzen. Dies ist gestattet wegen der langsamen Veränderlichkeit der Exponentialfunktion mit  $\sigma$ . Wir erhalten so:

$$n = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\kappa T}{c}\right)^{\frac{3}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^\tau \quad (18b)$$

$$\bar{E} = c \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \left(\frac{\kappa T}{c}\right)^{\frac{5}{2}} \sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^\tau. \quad (19b)$$

(18b) bestimmt den Entartungsparameter  $\lambda$  als Funktion von  $V$ ,  $T$  und  $n$ , (19b) hieraus die Energie und damit auch den Druck des Gases.

Die allgemeine Diskussion dieser Gleichungen kann so geschehen, daß man die Funktion aufsucht, welche die Summe in (19b) durch die Summe in (18b) ausdrückt. Allgemein erhält man durch Division

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \frac{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{5}{2}} \lambda^\tau}{\sum_{\tau} \tau^{-\frac{3}{2}} \lambda^\tau}. \quad (22)$$

Die mittlere Energie des Gasmoleküls bei der Temperatur (sowie der Druck) ist also stets geringer als der klassische Wert, und zwar ist der die Reduktion ausdrückende Faktor desto kleiner, je größer der Entartungsparameter  $\lambda$  ist.

Dieser selbst ist gemäß (18b) und (21) eine bestimmte Funktion von  $\left(\frac{V}{n}\right)^{\frac{2}{3}} mT$ .

Ist  $\lambda$  so klein, daß  $\lambda^2$  gegen 1 vernachlässigt werden darf, so erhält man

$$\frac{\bar{E}}{n} = \frac{3}{2} \kappa T \left[ 1 - 0.0318 h^3 \frac{n}{V} (2\pi m \kappa T)^{-\frac{3}{2}} \right]. \quad (22a)$$

Wir überlegen nun noch, in welcher Weise die MAXWELLSche Zustandsverteilung durch die Quanten beeinflusst wird. Entwickelt man (11) unter Berücksichtigung von (20) nach Potenzen von  $\lambda$ , so erhält man

$$n^s = \text{konst} e^{-\frac{Es}{\kappa T}} \left( 1 + \lambda e^{-\frac{Es}{\kappa T}} + \dots \right). \quad (23)$$

Die Klammer drückt den Quanteneinfluß auf das MAXWELLSche Verteilungsgesetz aus. Man sieht, daß die langsamen Moleküle gegenüber den raschen häufiger sind, als es gemäß MAXWELLS Gesetz der Fall wäre.

Zum Schluß möchte ich auf ein Paradoxon aufmerksam machen, dessen Auflösung mir nicht gelingen will. Es hat keine Schwierigkeit, nach der hier angegebenen Methode auch den Fall der Mischung zweier verschiedener Gase zu behandeln. In diesem Falle hat jede Molekülsorte ihre besonderen »Zellen«. Daraus ergibt sich dann die Additivität der Entropien der Komponenten des Gemisches. Jede Komponente verhält sich also bezüglich Molekülenergie, Druck und statistischer Verteilung, wie wenn sie allein vorhanden wäre. Ein Gemisch von den Molekülzahlen  $n_1, n_2$ , dessen Moleküle erster und zweiter Art sich beliebig wenig (im besonderen bezüglich der Molekülmasse  $m_1, m_2$ ) voneinander unterscheiden, liefert also bei gegebener Temperatur einen anderen Druck und eine andere Zustandsverteilung als ein einheitliches Gas von der Molekülzahl  $n_1 + n_2$  von praktisch derselben Molekülmasse und demselben Volumen. Dies erscheint aber so gut wie unmöglich.