ON THE ENTROPY IN QUANTUM THEORY

Otto Stern
Berkeley, California

We gain a better understanding of the thermodynamic meaning of the entropy of a system in quantum theory by using the conception of the m-entropy, the minimum increase in entropy of the measuring apparatus produced by the measurement (Szilard).

The following considerations are an attempt to get a better insight into the connection between quantum theory and thermodynamics.

So far the main work on this problem has been done by v. Neumann.[1] He derived a general expression for the entropy $\mathcal{S}$ of a system in quantum theory:

$$\mathcal{S} = -k \sum_i \omega_i \ln \omega_i \qquad (k \text{ Boltzmann's constant})$$

The system is considered as a mixture of pure cases, the ω_i are the weights of the pure cases in the mixture, and the entropy of a pure case is set zero.

Such a system is certainly not in thermodynamical equilibrium with the surroundings. Of course, it is possible to give a definite meaning to the entropy of non-equilibrium states. In fact it is necessary to do so for many applications in thermodynamics. However, to extend this procedure to all quantum states -- a pure state may be a free particle with $\Delta p \Delta q = \frac{\hbar}{2}$ -- seems artificial. Therefore I propose to look at v. Neumann's entropy formula in a way which brings out more directly the thermodynamical meaning.

The state of a system in quantum theory is defined as a result of measurements. Using an idea of Szilard[2] we consider the minimum increase in the entropy of the measuring apparatus connected necessarily with the measurement. We shall call this quantity the m-entropy. It will have a definite value for every measurement. Szilard proved that the increase of entropy is at least $k \ln 2$ for a measurement deciding which one of two possibilities is realized.

[1] Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, Berlin (1932)
[2] Ann. der Phys. 53, 840, (1929)

Following the method of Szilard we determine first the m-entropy for a classical system, the m-entropy for the determination of the configuration of atoms in a solid solution. This system is insofar similar to a system in quantum theory as it has a finite number of states.

For one mol of the solid solution the systematical term in the entropy is

$$-R\sum x_i \ln x_i \cong S_m - \sum x_i S_i$$

(R gas constant, x_i Mol-fraction of the i-th component, S_i its entropy per mol in the pure state, S_m entropy per mol of the mixture)

It is the increase in entropy for mixing the components, plus other terms which we disregard for the moment (they are very small when the components are similar, e.g. isotopes).

We can measure it by reversible mixing (e.g. by distillation). The statistical reason for the term is of course that the number Z of different configurations in the mixture is $Z = \frac{N!}{\prod_i n_i!}$

(N Avogadro number, $n_i = x_i N$),

therefore $k \ln Z = -R\sum x_i \ln x_i$

Now we could make, in principle, the following experiment: the solid mixture will in the course of time assume all possible configurations. The probability for every configuration is essentially proportional to $e^{-\frac{E_i}{kT}}$ (E_i energy of the i-th configuration, T abs. temperature). We first assume $kT \gg E_i - E_k$ for all configurations, all are equally probable. Then we wait until the configuration is realized where the components are unmixed. In this moment we take the components and mix them again in a reversible way. By this process we withdraw from the surroundings the entropy $-R\sum x_i \ln x_i$. Therefore we conclude from the second law of thermodynamics that the process of measuring the configuration requires at least an increase of the entropy in the measuring apparatus of the amount $-R\sum x_i \ln x_i$. It is of course not nedessary to wait until the components are unmixed. It is enough to measure the configuration and to know which one of

the Z configurations is realized. Then we have a chemical compound of known constitution and the part of the entropy concerning the configuration is again zero, as is clear from classical statistics.

If we have a method (e.g. optical or chemical) which measures the minimum increase in entropy produced by the determination of the configuration, then we can -- without carrying out the mixing in a reversible way -- determine the m-entropy.

In the above example the m-entropy has the same value as the thermodynamical entropy of the solution. But that is not generally true as we can see immediately by considering our solid solution at a low temperature where $kT \ll E_i - E_k$ for most configurations. Then only a few configurations will have an appreciable probability and the thermodynamical entropy will be certainly much smaller as $-R\sum x_i \ln x_i$. On the other hand the m-entropy remains the same as the following argument shows.

We start with the solution at the high temperature T_1 and cool it down to the low temperature T_2 fast enough not to change the unknown configuration. The integral $\int_{T_2}^{T_1} \frac{c}{T} dT$, where c is the difference of the specific heats of the mixture and the pure components, represents in this case only a part of the ~~change in~~ entropy of the solution. The specific heat of the mixture can be considered as composed of two parts: one part representing the change of the vibrational energy of the atoms with the configuration fixed, the second part originating from the change of configuration and contributing to c because of the energy differences of the different configurations. It is the latter part which is responsible for the systematical term $-R\sum x_i \ln x_i$.[1] Now we measure the configuration at the

[1] For a detailed calculation, O. Stern , Ann. der Phys. 49, 823,(1915).

low temperature T_2 and bring the solution to T_1 again without change in the configuration, which cancels $\int_{T_2}^{T_1} \frac{c}{T} dT$ at cooling. Then we change at the high

temperature T_1 in a reversible way the known configuration into the solution. Thereby we diminish the entropy of the surroundings by the amount $-R\sum x_i \ln x_i$, the measurement at low temperature must have increased the entropy by at least the same amount. The assumption made above that we can arbitrarily prevent a change in configuration corresponds to the assumption of a "negative" catalyst made in the thermodynamical derivation of the laws of chemical equilibrium. The value $-R\sum x_i \ln x_i$ is of course the average value if we repeat the measurement many times, as is the case with all quantities in statistical thermodynamics because of the Brownian fluctuations.

The m-entropy has a meaning also in the case of a measurement on a quantum mechanical system. As Bohr often emphasized, the measuring apparatus is always to be considered as classical. Therefore the m-entropy is a change of the ordinary thermodynamical entropy of a classical system, a function of state of the macroscopic variables. Representing the quantum system by a Gibbs ensemble of independent systems we have to carry out the measurement on a large number N of the systems and the m-entropy in the following is understood as the average for the N measurements.

The expression $-k\sum \omega_i \ln \omega_i$ for the entropy of a mixture of pure quantum states can be considered as the m-entropy for the measurements ~~whose~~ resulting in ~~is~~ the pure cases which constitute the mixture. We can see this from a discussion of v. Neumann's derivation.

First he characterizes a system by its statistical matrix

$$P = \sum \omega_i P_i \quad (\omega_i \geqq 0, \sum \omega_i = 1)$$

where the P_i are matrices of pure cases which are defined as follows. The ψ-function of a pure case is considered[4] as a superposition of energy states:

---

[4] See W. Pauli, Handbuch der Physik XXIV, 1, p. 149, Berlin, 1933.

$$\psi = \sum_n c_n(t)\, \psi_n(q), \quad c_n(t) = a_n e^{i\delta_n} e^{-i\frac{E_n}{\hbar}t}$$ (a_n real, δ_n phase constant), ~~$u_n = \psi_n(q)$~~

then $P_{m,n} = c_n^*(t)\, c_m(t)$

and the average for a physical quantity with the operator $\mathcal{F}$ is: $\overline{\mathcal{F}} = \sum_n (\mathcal{F}P)_{nn}$

for the pure case as well as for the mixture.

The same energy states can form a pure case by superposition or a mixture with no phase connections between the components. To take a simple example: we have an atom in two energy states, the ground state and the next higher one. If the last one is excited by resonance radiation we ~~can~~ may consider it approximately as a pure case, if it is excited by temperature we have a mixture. In both cases we have two energy states $\psi = a e^{i\vartheta} e^{-i\frac{E}{\hbar}t} u$, but if we calculate e.g. $\overline{q}$ we get:

for the pure case: $\overline{q} = a_1^2 q_{11} + a_2^2 q_{22} + 2a_1 a_2 q_{12} \cos(\nu t + \alpha)$

$\hbar\nu = E_1 - E_2,\ \alpha = \alpha_1 - \alpha_2 \qquad \omega_1 = 1$, all others ω_i zero $\qquad \mathcal{S} = 0$

for the mixture: $\overline{q} = a_1^2 q_{11} + a_2^2 q_{22} \qquad \omega_1 = a_1^2,\ \omega_2 = a_2^2 \qquad \mathcal{S} = -k(\omega_1 \ln \omega_1 + \omega_2 \ln \omega_2)$

$\omega_1 + \omega_2 = 1$

To derive his formula v. Neumann proceeds in the following manner. He encloses every member of the ensemble representing the system in a box and considers the boxes as big molecules of an ideal gas in ~~temperature~~ equilibrium with a temperature bath. Then he introduces semipermeable walls, every one of these permeable for <u>one</u> pure state component of the mixture but impermeable for the others. In this way one can reversibly separate the component pure states of the mixture. This separation is really done by measurements which result in the pure state. So v. Neumann's procedure should be considered as an artifice to determine the minimum increase in entropy produced by these measurements in the surroundings which must be at least equal to the entropy of the mixture of ideal gases (boxes = molecules).

To exemplify again with the simple case of the two energy states: we can separate them by a molecular ray experiment using e.g. an inhomogeneous electric field if the polarisibility of the two states is different. To determine the minimum increase of entropy in such an experiment directly would

be ~~certainly~~ possible but difficult. On the other hand, if we have a mixture of atoms of two different elements we know that the m-entropy required to separate them is $-k\sum x_i \ln x_i$ per molecule by any method, therefore also for the molecular ray experiment. Since it makes no difference for the experiment if we have two different elements or two energy states of the same element, we can assume that in both cases the m-entropy is $-k\sum \omega_i \ln \omega_i$.

Furthermore since experimentally it makes no difference if the excited state is produced by resonance radiation or by temperature, it is natural to assume that the m-entropy is the same in both cases.[x] This result is apparently

---

[x] On this point I want to acknowledge several helpful discussions with W. Pauli in December, 1946.

---

connected with the fact that the classical measuring apparatus necessarily destroys the phase connections (Bohr). I assume that it has general validity, for the m-entropy it makes no difference if the pure states resulting from the measurements were components of a pure state (phase-connection) or of a mixture. To find the m-entropy for measurements on a pure state resulting in other pure states, one has to proceed as follows: one represents the original pure state as a superposition of the pure states ψ_i resulting from the measurement

$$\psi = \sum c_i \psi_i,$$

then with $\omega_i = |c_i|^2$, the probability of finding the state ψ_i, $-k\sum \omega_i \ln \omega_i$ is the m-entropy of our measurement. Measurements on a pure state are irreversible-- except for the measurement which defines the pure state -- because they require a finite m-entropy, not because they result in a mixture, which they don't necessarily. Measurements on a mixture are reversible, in principle, if they result in the pure states composing the mixture. If we make measurements where other states result then the measurements are irreversible.

We can use these considerations to define a pure state as one for which

for a special measurement the m-entropy is zero and call a system for which we can find reversible measurements which result in pure states a mixture of these states. Replacing the superposition principle by our assumption about the m-entropy for measurements on a pure case, one should be able, by using the uncertainty principle or some similar axiom, to give a thermodynamical derivation of the ~~loss~~ laws of quantum theory. In this connection one has to consider the meaning of the Nernst-theorem (third law) for the m-entropy.

In thermodynamics we can formulate it so: we can withdraw from a system only a finite amount of entropy through cooling. In analogy we can say that also through measurement we can withdraw only a finite amount of entropy from a system, the m-entropy is always finite. In classical theory, ~~where we can measure as exactly as we want~~ there are no limits for the m-entropy. For the statement that we can not reach the zero point of the absolute temperature, which means that we can not reach by cooling a state of a system with the entropy exactly zero, the analogous statement is that we can not produce strictly a pure case for which the m-entropy is exactly zero. We can approximate it only asymtotically in the same way as we can approach zero temperature.

~~Introducing~~ It is my hope that looking at the quantum theory from the thermodynamical viewpoint might give us a better physical understanding of quantum theory and its problems.

Otto Stern. Überreicht vom Verfasser.

Über eine Methode zur Berechnung der Entropie von Systemen elastisch gekoppelter Massenpunkte.

Von

Otto Stern.

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik.

Vierte Folge. Band 51.

1916.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

Rev. IX. 1915.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes. *I. Teil.* XII, 139 Seiten mit vielen Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1891. *II. Teil.* VIII, 166 Seiten mit Figuren im Text und zwei Tabellen. 1893. 2. unveränderter Abdruck 1908.
je M. 5.—, geb. M. 6.—.

Nur ein Boltzmann konnte den oft unentwirrbar komplizierten Plan des Maxwellschen Lehrgebäudes bis in alle Details so verstehen, um ihn mit dieser Klarheit bloßzulegen. Aus den einfachsten Annahmen — den Gesetzen der cyklischen Bewegungen und der Lagrangeschen Gleichung — entwickeln sich die weittragendsten Schlüsse mit einer Klarheit und Eleganz, die neben der vollendeten wissenschaftlichen Befriedigung auch einen hervorragenden ästhetischen Genuß bietet.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Gastheorie. *I. Teil.* Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden. IV, 200 Seiten. 2. unveränderter Abdruck 1910. M. 6.—, geb. M. 7.—. *II. Teil.* Über die van der Waalssche Theorie, die Gase mit mehratomigen Molekülen und die Dissoziation. X, 265 Seiten. 2. unveränderter Abdruck. 1912. M. 7.—, geb. M. 8.—.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik. *I. Teil:* Enthaltend die Prinzipe, bei denen nicht Ausdrücke nach der Zeit integriert werden, welche Variationen der Koordinaten oder ihrer Ableitungen nach der Zeit enthalten. X, 241 S. mit 16 Figuren. 2. unveränderter Abdruck. 1910. M. 6.—, geb. M. 7.—. *II. Teil:* Enthaltend die Wirkungsprinzipe, die Lagrangeschen Gleichungen und deren Anwendungen. X, 336 S. mit 10 Figuren. 1904. M. 9.—, geb. M. 10.—.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. 4., völlig umgearbeitete Auflage. XII, 123 S. mit 75 Figuren. 1912. M. 2.80, geb. M. 3.50.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung u. Behandlung. 4. Aufl. 48 S. mit 3 Fig. 1908. M. 1.—.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physiologen, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis oft schlimme Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

HELMHOLTZ, H. v., Wissenschaftliche Abhandlungen. 3 Bände. Mit 2 Porträts und 8 lithographischen Tafeln, in Leinen gebunden unbeschnitten M. 58.—. (I. Band VIII, 938 Seiten. 1882. M. 20.—. II. Band VIII, 1021 Seiten. 1883. M. 20.—. III. Band XXXIX, 655 Seiten. 1895. M. 18.—.)

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Helmholtz sind von beträchtlichem Einfluß auf den Entwicklungsgang der theoretischen Physik unserer Zeit gewesen. Durch die Vereinigung der seinerzeit als Einzeldrucke oder in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften erschienenen Arbeiten in gleichmäßigem modernen Wiederabdruck werden dieselben der wissenschaftlichen Welt bequem zugänglich gemacht.

HERTZ, H., Gesammelte Werke. Band I. Schriften vermischten Inhalts. XXIX, 368 Seiten mit 35 Figuren, 1 Tafel. Einleitung von Ph. Lenard und Porträt des Verf. 1895. Preis M. 12.—. Band II. Untersuchungen über die Ausbreitung der elektr. Kraft. 3. Aufl. 1914. VIII, 296 S. m. 40 Fig. M. 6.—. Band III. Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhange dargestellt. Mit einem Vorwort von H. v. Helmholtz. 2. Aufl. XXIX, 312 Seiten. 1910. M. 12.—. In Halbfr. geb. jeder Band M. 1.50. mehr.

Das Lebenswerk des früh dahingegangenen Gelehrten liegt in den vorstehenden drei Bänden abgeschlossen vor. Je mehr man sich in die geistvollen und klaren Darstellungen versenkt, um so mehr bedauert man, daß der Tod seinem Wirken ein so kurzes Ziel gesteckt hat.

PLANCK, MAX, Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis. Rede, gehalten beim Antritt des Rektorats der Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin am 15. Oktober 1913. 28 Seiten. 1913. M. 1.—.

1. *Über eine Methode zur Berechnung der Entropie von Systemen elastisch gekoppelter Massenpunkte;*

von Otto Stern.

Einleitung.

Die kürzlich in dieser Zeitschrift[1]) entwickelte Theorie der festen Lösungen führt auf das Problem, die Entropie eines Mischkristalls für alle möglichen Anordnungen der ihn bildenden Atome zu berechnen. Zu diesem Zweck ist es erforderlich, die Eigenfrequenzen des Mischkristalls für alle diese Anordnungen zu berechnen. Diese Aufgabe ist durch die bisher entwickelten Methoden von Debye[2]) und von Born und Kármán[3]) nicht lösbar, da die erstere den festen Körper durch ein Kontinuum approximiert, und die letztere zwar die von der molekularen Struktur herrührenden Feinheiten wiedergibt, jedoch nur für den Fall einer regelmäßigen periodischen Anordnung der Atome, wie sie bei kristalliserten chemischen Verbindungen, aber nicht bei Mischkristallen realisiert ist, brauchbar ist. Auch wird bei beiden Methoden der Einfluß der endlichen Ausdehnung des Kristalls, seiner Form und Oberfläche, vernachlässigt. Es soll nun im folgenden gezeigt werden, wie man für nicht zu tiefe Temperaturen die Entropie eines *beliebigen* Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte *vollständig streng* berechnen kann.

Wir betrachten ein System von N Massenpunkten, die sich unter dem Einfluß der aufeinander ausgeübten Kräfte in einer Gleichgewichtskonfiguration befinden, und setzen voraus, daß für kleine Verrückungen aus den Gleichgewichtslagen die rücktreibenden Kräfte lineare Funktionen dieser Verrückungen sind. Dann läßt sich jede mögliche Bewegung dieses Systems von $3N$ Freiheitsgraden als Superposition von

1) O. Stern, Ann. d. Phys. **49.** p. 823. 1916.
2) P. Debye, Ann. d. Phys. **39.** p. 789. 1912.
3) M. Born u. Th. v. Kármán, Phys. Zeitschr. **13.** p. 297. 1912.

$3N$ harmonischen Schwingungen auffassen. Sind $\nu_1, \nu_2 \ldots \nu_{3N}$ die Frequenzen (pro Sek.) dieser Schwingungen, so ist die Entropie S des Systems nach Planck[1]):

$$(1) \qquad S = \sum_{e}^{1,3N} k \left[\frac{h\nu^e}{kT} \Big/ e^{\frac{h\nu^e}{kT}} - 1 - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu^e}{kT}}\right) \right],$$

worin k die Boltzmannsche, h die Plancksche Konstante und T die absolute Temperatur ist. Dabei ist für $T = 0$ nach Nernst $S = 0$ gesetzt. Es ist jetzt unsere Aufgabe, die ν^e zu berechnen.

Hohe Temperaturen.

Wir beschränken uns zunächst auf solch hohe Temperaturen, daß für das betrachtete System die klassische Molekulartheorie mit genügender Annäherung gilt, d. h. auf solche Werte von T, daß auch für die größte vorkommende Frequenz der Ausdruck $h\nu/kT$ als klein gegen 1 betrachtet werden kann. Dann wird nach (1) die Entropie des Systems:

$$(2) \quad S = \sum_{e}^{1,3N} k - k \ln \frac{h\nu^e}{kT} = 3kN - 3kN \ln \frac{h}{kT} - k \ln \prod_{e}^{1,3N} \nu^e \; ;$$

wobei $\prod_{e}^{1,3N} \nu^e$ das Produkt aller ν^e bedeutet.[2]) (Ist N gleich der Zahl der Moleküle im Mol, so ist kN gleich der Gaskonstanten R). Wir brauchen also, um die Entropie für hohe Temperaturen zu berechnen, nicht die Werte der einzelnen Frequenzen, sondern nur den Wert ihres Produkts zu kennen. Um zu vermeiden, daß eine oder mehrere der Frequenzen Null werden, und somit auch $\prod_{e}^{1,3N} \nu^e$ gleich Null wird, wollen wir zunächst voraussetzen, daß das System durch von außen auf einzelne der Massenpunkte wirkende elastische Kräfte in geeigneter Weise festgehalten wird, so daß es sich auch als Ganzes nicht kräftefrei bewegen kann.

Wir berechnen nun $\prod_{e}^{1,3N} \nu^e$. Bezeichnen wir die Komponenten der kleinen Verrückungen der N Massenpunkte aus

1) M. Planck, Wärmestrahlung. 2. Aufl. p. 141. 1913.

2) Daß für hohe Temperaturen $S = \text{konst} - k \ln \prod_{e}^{1,3N} \nu^e$ ist, läßt sich leicht auch direkt molekulartheoretisch zeigen.

ihren Gleichgewichtslagen nach den drei Richtungen eines kartesischen Koordinatensystems in fortlaufender Numerierung mit $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_{3N}$ und der Symmetrie halber die entsprechenden Massen mit $m_1, m_2 \ldots m_{3N}$, wobei natürlich immer mindestens je drei Werte der m als zu demselben Massenpunkt gehörig gleich sind, so lauten die $3N$ Bewegungsgleichungen unseres Systems:

$$(3) \quad m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{n,1}\xi_1 + \alpha_{n,2}\xi_2 + \ldots \alpha_{n,3N}\xi_{3N} \; (n = 1, 2 \ldots 3N).$$

Diese Gleichungen werden durch den Ansatz:

$$\xi_n = u_n e^{i 2\pi \nu t} \qquad (n = 1, 2 \ldots 3N)$$

gelöst. Durch Einsetzen in (3) ergeben sich für die $3N$ Größen u_n die $3N$ linearen Gleichungen:

$$\alpha_{n,1} u_1 + \alpha_{n,2} u_2 + \ldots (\alpha_{n,n} + m_n 4\pi^2 \nu^2) u_n + \ldots \alpha_{n,3N} u_{3N} = 0$$
$$(n = 1, 2 \ldots 3N).$$

Die Bedingung dafür, daß diese Gleichungen Werte für die u_n ergeben, die nicht sämtlich gleich Null sind, ist das Verschwinden der Determinante der Koeffizienten der u_n, also:

$$0 = \begin{vmatrix} \alpha_{1,1} + m_1 4\pi^2\nu^2, & \alpha_{1,2}, & \ldots, & \alpha_{1,3N} \\ \alpha_{2,1}, & \alpha_{2,2} + m_2 4\pi^2\nu^2, & \ldots, & \alpha_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ldots & \vdots \\ \alpha_{3N,1}, & \alpha_{3N,2}, & \ldots, & \alpha_{3N,3N} + m_{3N} 4\pi^2\nu^2 \end{vmatrix}$$

Bezeichnen wir $4\pi^2\nu^2$ mit x und $\alpha_{n,1}/m_1$ mit $a_{n,1}$ usw., so können wir, nach Division jeder Zeile durch das in ihr vorkommende m_n, auch schreiben:

$$(4) \qquad \begin{vmatrix} a_{1,1} + x, & a_{1,2}, & \ldots, & a_{1,3N} \\ a_{2,1}, & a_{2,2} + x, & \ldots, & a_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \ldots & \vdots \\ a_{3N,1}, & a_{3N,2}, & \ldots, & a_{3N,3N} + x \end{vmatrix} = 0 .$$

Denken wir uns diese Determinante entwickelt und nach Potenzen von x geordnet, so wird (4)

$$(5) \quad x^{3N} + A_1 x^{3N-1} + \ldots A_n x^{3N-n} + \ldots A_{3N-1} x + A_{3N} = 0,$$

wobei mit A_n der Koeffizient der $(3N - n)$ten Potenz von x bezeichnet ist. Diese Koeffizienten A_n stehen mit den

Elementen $a_{i,k}$ der Determinante (4) in folgendem einfachen Zusammenhang. Bezeichnen wir die aus (4) durch Fortlassung der x entstehende Determinante:

$$\begin{vmatrix} a_{1,1}, & a_{1,2}, & \dots, & a_{1,3N} \\ a_{2,1}, & a_{2,2}, & \dots, & a_{2,3N} \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ a_{3N,1}, & a_{3N,2}, & \dots, & a_{3N,3N} \end{vmatrix}$$

mit D_{3N} und die Summe aller ihrer möglichen Hauptunterdeterminanten $n$ter Ordnung mit D_n, so ist $A_n = D_n$.[1]) Es ist also z. B.

$$A_1 = D_1 = a_{1,1} + a_{2,2} + \dots a_{3N,3N}$$

usw. bis $A_{3N} = D_{3N}$. Gleichung (5) wird also:

$$(5\text{a}) \quad x^{3N} + D_1 x^{3N-1} + \dots D_n x^{3N-n} + \dots D_{3N-1} x + D_{3N} = 0 .$$

Das ist eine Gleichung $3N$ten Grades für die Unbekannte $x = 4\pi^2 \nu^2$, deren $3N$ Wurzeln die mit $4\pi^2$ multiplizierten Quadrate der von uns gesuchten Eigenfrequenzen des Systems sind. Das heißt, was wir suchen, ist ja nur das Produkt dieser

1) Die Richtigkeit dieses Satzes sieht man leicht ein, wenn man in der Determinante (4) zu jedem der von x freien Elemente $+0$ hinzusetzt, die so entstandene Determinante mit lauter zweigliederigen Elementen in eine Summe von Determinanten mit lauter eingliederigen Elementen zerlegt und dann immer die Determinanten, welche die gleiche Anzahl von Elementen x enthalten, zusammenfaßt. Z. B. ist:

$$\begin{vmatrix} a_{11}+x, & a_{12}, & a_{13} \\ a_{21}, & a_{22}+x, & a_{23} \\ a_{31}, & a_{32}, & a_{33}+x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}+x, & a_{12}+0, & a_{13}+0 \\ a_{21}+0, & a_{22}+x, & a_{23}+0 \\ a_{31}+0, & a_{32}+0, & a_{34}+x \end{vmatrix}$$

$$= \begin{vmatrix} x, 0, 0 \\ 0, x, 0 \\ 0, 0, x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11}, 0, 0 \\ a_{21}, x, 0 \\ a_{31}, 0, x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x, a_{12}, 0 \\ 0, a_{22}, 0 \\ 0, a_{32}, x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x, 0, a_{13} \\ 0, x, a_{23} \\ 0, 0, a_{33} \end{vmatrix}$$

$$+ \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12}, 0 \\ a_{21}, a_{22}, 0 \\ a_{31}, a_{32}, x \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11}, 0, a_{13} \\ a_{21}, x, a_{23} \\ a_{31}, 0, a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} x, a_{12}, a_{13} \\ 0, a_{22}, a_{23} \\ 0, a_{32}, a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12}, a_{23} \\ a_{21}, a_{22}, a_{23} \\ a_{31}, a_{32}, a_{33} \end{vmatrix}$$

$$= x^3 + x^2 (a_{11} + a_{22} + a_{33})$$

$$+ x \left(\begin{vmatrix} a_{11}, a_{12} \\ a_{21}, a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11}, a_{13} \\ a_{31}, a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22}, a_{23} \\ a_{32}, a_{33} \end{vmatrix} \right) + \begin{vmatrix} a_{11}, a_{12}, a_{13} \\ a_{21}, a_{22}, a_{23} \\ a_{31}, a_{32}, a_{33} \end{vmatrix} ,$$

s. z. B. E. Pascal, Die Determinanten, p. 42. B. G. Teubner 1900.

Eigenfrequenzen, also das Produkt $\prod_e^{1,3N} x^e$ der $3N$ Wurzeln der Gleichung (5a). Nach einem bekannten Satze der elementaren Algebra ist aber dieses Produkt gleich dem mit $(-1)^{3N}$ multiplizierten Absolutglied der Gleichung (5a). Es ist also:

$$(6) \qquad \prod_e^{1,3N} x^e = \prod_e^{1,3N} (2\pi\nu^e)^2 = \pm D_{3N} = |D_{3N}| ,$$

da sich zeigen läßt, daß sämtliche Hauptunterdeterminanten gerader Ordnung von D_{3N} positiv, ungerader negativ sein müssen, falls die doppelte potentielle Energie

$$2\Phi = -\left(\sum_i^{1,N} \alpha_{ii} \xi_i^2 + \sum_{\substack{i,k \\ (i \neq k)}}^{1,N} \alpha_{ik} \xi_i \xi_k\right)$$

stets positiv sein soll.[1]) Daher wird nach (2) die Entropie des Systems:

$$(7) \qquad S = 3kN - 3kN \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N}| .$$

Somit ist die Bestimmung der Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte für hohe Temperaturen auf die verhältnismäßig einfache Aufgabe der Berechnung der ohne weiteres aus den Bewegungsgleichungen des Systems folgenden Determinante D_{3N} zurückgeführt.

Wir wollen uns jetzt noch von der Voraussetzung, daß unser System von außen festgehalten wird, befreien und annehmen, daß wir ein abgeschlossenes System vor uns haben, das sich als Ganzes kräftefrei bewegen kann. Wie wir wissen, besitzt ein solches System drei Freiheitsgrade der Translation und drei der Rotation, denen kein endlicher Wert der Frequenz entspricht, und es werden daher sechs der Wurzeln der Gleichung (5a) und somit auch die sechs letzten Koeffizienten D_{3N} bis D_{3N-5} gleich Null sein. Das Produkt der $3N-6$ von Null verschiedenen Wurzeln ist dann gleich D_{3N-6}, und die Entropie des Systems, soweit sie von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührt, wird:

$$(7\text{a}) \quad S' = k(3N-6) - k(3N-6) \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} \ln |D_{3N-6}| .$$

Wir wollen nun der Vollständigkeit halber noch nachweisen, daß aus der Voraussetzung, daß unser System als

1) Vgl. z. B. H. Weber, Algebra 1, § 89. 2. Aufl. Braunschweig 1898.

Ganzes kräftefrei beweglich ist, tatsächlich das Verschwinden der Ausdrücke D_{3N} bis D_{3N-5} folgt. Zu diesem Zwecke führen wir zunächst eine andere für die folgenden Rechnungen bequemere Bezeichnungsweise ein, und zwar bezeichnen wir die Massen der N Punkte mit $m_1 \ldots m_N$, ihre Verrückungen nach der x-, y- und z-Achse des kartesischen Koordinatensystems mit $\xi_1 \ldots \xi_N$, $\eta_1 \ldots \eta_N$, $\zeta_1 \ldots \zeta_N$ und die Koeffizienten der ξ, η, ζ in den Bewegungsgleichungen mit α, β, γ. Dann lauten die $3N$ Bewegungsgleichungen des Systems:

$$
(8)\quad \begin{cases}
m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{3n-2,1}\xi_1 + \ldots \alpha_{3n-2,N}\xi_N + \beta_{3n-2,1}\eta_1 \\
\qquad + \ldots \beta_{3n-2,N}\eta_N + \gamma_{3n-2,1}\zeta_1 + \ldots \gamma_{3n-2,N}\zeta_N, \\
m_n \ddot{\eta}_n = \alpha_{3n-1,1}\xi_1 + \ldots \alpha_{3n-1,N}\xi_N + \beta_{3n-1,1}\eta_1 \\
\qquad + \ldots \beta_{3n-1,N}\eta_N + \gamma_{3n-1,1}\zeta_1 + \ldots \gamma_{3n-1,N}\zeta_N, \\
m_n \ddot{\zeta}_n = \alpha_{3n,1}\xi_1 + \ldots \alpha_{3n,N}\xi_N + \beta_{3n,1}\eta_1 \\
\qquad + \ldots \beta_{3n,N}\eta_N + \gamma_{3n,1}\zeta_1 + \ldots \gamma_{3n,N}\zeta_N. \\
\qquad\qquad (n = 1, 2 \ldots N).
\end{cases}
$$

Die allgemeinste infinitesimale Bewegung des Systems als Ganzen erhalten wir durch den Ansatz:

$$
(9)\quad \begin{cases}
\xi_n = \xi + q z_n - r y_n, \\
\eta_n = \eta + r x_n - p z_n, \qquad (n = 1, 2 \ldots N) \\
\zeta_n = \zeta + p y_n - q x_n,
\end{cases}
$$

wobei wir mit x_n, y_n, z_n die Koordinaten des $n$ten Punktes bezeichnen. Da bei der durch (9) dargestellten Bewegung des Systems keiner der Massenpunkte eine Beschleunigung erhalten soll, so müssen, wenn wir die in (9) angesetzten ξ_n, η_n, ζ_n in die Bewegungsgleichungen (8) einsetzen, deren sämtliche linke Seiten gleich Null werden. Das ergibt, da die Koeffizienten der 6 willkürlich wählbaren $\xi, \eta, \zeta, p, q, r$ in jeder der $3N$ Gleichungen einzeln gleich Null sein müssen, folgende $18N$ Gleichungen:

$$
(10)\quad \sum_k^{1,N} \alpha_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \gamma_{ik} = 0,
$$

$$
\sum_k^{1,N} (\gamma_{ik} y_k - \beta_{ik} z_k) = 0, \quad \sum_k^{1,N} (\alpha_{ik} z_k - \gamma_{ik} x_k) = 0, \quad \sum_k^{1,N} (\beta_{ik} x_k - \alpha_{ik} y_k) = 0
$$

$$
(i = 1, 2 \ldots 3N).
$$

In der Determinante:

$$
\Delta_{3N} = \left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^3 \cdot D_{3N} = \begin{vmatrix}
\alpha_{1,1} & \cdots & \gamma_{1,N} \\
\vdots & \cdots & \vdots \\
\vdots & \cdots & \vdots \\
\vdots & \cdots & \vdots \\
\alpha_{3N,1} & \cdots & \gamma_{3N,N}
\end{vmatrix}
$$

bestehen also zwischen den $3N$ Elementen jeder Zeile sechs lineare Gleichungen. Wählen wir daher in der obigen Determinante 6 beliebige Spalten aus, so ist es stets möglich, in jeder Zeile die 6 den ausgewählten Spalten angehörigen Elemente der Zeile als lineare Funktionen der $(3N - 6)$ übrigen Elemente der Zeile auszudrücken, und zwar ist der lineare Zusammenhang für alle Zeilen der gleiche, wie ohne weiteres aus den Gleichungen (10) hervorgeht, die keine von i abhängigen Koeffizienten der Determinantenelemente enthalten. Wir können daher durch Multiplikation von $(3N - 6)$-Spalten mit geeigneten, durch die Gleichungen (10) bestimmten Faktoren und Addition zu den übrigen 6 Spalten sämtliche Elemente letzterer zu Null machen. Folglich sind sämtliche Unterdeterminanten von Δ_{3N} und somit auch von D_{3N} von höherer als der $(3N - 6)$ten Ordnung gleich Null, die Determinante D_{3N} ist vom Range $(3N - 6)$. Da nun die Ausdrücke $D_{3N}, \ldots, D_{3N-5}$ die Summen aller möglichen Hauptdeterminanten von D_{3N} von $3N$-ter, .., $(3N - 5)$ter Ordnung sind, so sind sie sämtlich gleich Null, was zu beweisen war.

Eindimensionales Beispiel.

Wir wollen als einfaches Beispiel ein abgeschlossenes eindimensionales System von N gleichen Massenpunkten unter der vereinfachenden Annahme behandeln, daß immer nur unmittelbar benachbarte Punkte aufeinander Kräfte ausüben. Bezeichnen wir mit m die Masse eines Punktes und mit α die Konstante der elastischen Kraft, die der Abstandsänderung von zwei benachbarten Punkten entgegenwirkt, so lauten die Bewegungsgleichungen des Systems:

$$
\begin{aligned}
m\ddot{\xi}_1 &= \alpha(\xi_2 - \xi_1) &&= -\alpha\xi_1 + \alpha\xi_2 \\
m\ddot{\xi}_2 &= \alpha(\xi_1 - \xi_2) + \alpha(\xi_3 - \xi_2) &&= \alpha\xi_1 - 2\alpha\xi_2 + \alpha\xi_3 \\
&\vdots && \vdots \\
m\ddot{\xi}_N &= \alpha(\xi_{N-1} - \xi_N) &&= \alpha\xi_{N-1} - \alpha\xi_N.
\end{aligned}
$$

Die Determinante D_N, die an Stelle von D_{3N} im dreidimensionalen Falle tritt, ergibt sich daraus zu:

$$D_N = \begin{vmatrix} -a & a & \cdot\cdot & 0 \\ a & -2a & \cdot\cdot & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \cdot\cdot & -a \end{vmatrix}, \text{ wobei } a = \frac{\alpha}{m} \text{ ist.}$$

Es ist $D_N = 0$, $D_{N-1} \neq 0$ in Übereinstimmung damit, daß unser System einen Freiheitsgrad der Translation besitzt. D_{N-1} ist leicht berechenbar. Es ist z. B. die $n$te Hauptunterdeterminante $(N-1)$ter Ordnung von D_N gleich

$$\begin{vmatrix} -a & a & & & & \\ a & -2a & & & & \\ & \cdot & \cdot & & & \\ & & -2a & 0 & & \\ & & 0 & -2a & & \\ & & & & \cdot & \\ & & & & & -a \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a & a & & \\ a & -2a & & \\ & & \cdot & \\ & & & -2a \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} -2a & a & & \\ a & -2a & & \\ & & \cdot & \\ & & & -a \end{vmatrix}$$

wobei die erste Determinante des Produktes $(n-1)$ter Ordnung, die zweite $(N-n)$ter Ordnung ist. Indem wir in letzterer Determinante zu der ersten Spalte alle übrigen hinzuaddieren, erhalten wir:

$$\begin{vmatrix} -2a & a & \\ a & -2a & \\ & & \cdot \\ & & -a \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -a & a & \\ 0 & -2a & \\ & & \cdot \\ & & -a \end{vmatrix} = -a \begin{vmatrix} -2a & & \\ & \cdot & \\ & & -a \end{vmatrix}.$$

In gleicher Weise fortfahrend, ergibt sich der Wert der zweiten Determinante zu $(-a)^{N-n}$ und analog der Wert der ersten Determinante zu $(-a)^{n-1}$. Der Wert der $n$ten — und da n beliebig ist, einer jeden — Hauptunterdeterminante $(N-1)$ter Ordnung von D_N ist also $(-a)^{N-n} \cdot (-a)^{n-1} = (-a)^{N-1}$, so daß die Summe aller möglichen solchen Determinanten

$$|D_{N-1}| = N\left(\frac{\alpha}{m}\right)^{N-1}$$

wird.[1]) Die Entropie des Systems ist demnach:

1) Nach Born-Kármán (l. c.) würde

$$\ln|D_{N-1}| = \ln \prod_{e}^{1,N-1} (2\pi\nu)^2 = \frac{N-1}{2\pi}\int_0^{2\pi} \ln\left[2\left(\frac{\alpha}{m}\right)^{1/2} \sin\frac{\varphi}{2}\right] d\varphi$$

$$= (N-1)\ln\frac{\alpha}{m}, \quad \text{also } |D_{N-1}| = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^{N-1}$$

werden. Die — für die meisten Zwecke belanglose — Abweichung von dem obigen exakten Werte rührt daher, daß bei der B.-K.schen Methode das Spektrum des endlichen Systems durch das kontinuierliche des unendlich ausgedehnten approximiert wird.

$$S = k(N-1) - k(N-1)\ln\frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2}(N-1)\ln\frac{\alpha}{m} - \frac{k}{2}\ln N$$
$$= (N-1)\left(k - k\ln\frac{h\nu_0}{kT}\right) - \frac{k}{2}\ln N,$$

wobei $\frac{(\alpha/m)^{1/2}}{2\pi} = \nu_0$ gesetzt ist.

An dieser Formel ist nun etwas zunächst sehr überraschend, nämlich das Auftreten des letzten Gliedes $k/2 \ln N$, welches besagt, daß die Entropie nicht proportional der Menge der Substanz ist, sondern noch explizit von dieser abhängt. Fügen wir z. B. zwei Stücke der gleichen Substanz, die N_1 und N_2 Atome enthalten, zu einem einzigen aus $N_1 + N_2$ Atomen bestehenden Stücke zusammen, so nimmt dabei die Entropie um den Betrag

$$k - k\ln\frac{h\nu_0}{kT} - k\ln\frac{N_1+N_2}{N_1 \cdot N_2}$$

zu. Hierbei sind nur die beiden ersten Glieder, in welchen die Änderung der Oberflächenentropie mit enthalten ist, von der Größe der zusammengefügten Stücke unabhängig, dagegen nicht das dritte Glied. Obwohl die dadurch bedingte Abweichung von der Additivität der Entropie viel zu klein ist, um sich bei Experimenten bemerkbar zu machen, erscheint dieses Resultat paradox. Eine genauere Überlegung zeigt nun, daß diese Paradoxie nur durch die Unvollständigkeit unserer bisherigen Rechnungen verursacht wird, die darin besteht, daß wir nicht die gesamte Entropie unseres Systems berechnet haben, sondern nur den Anteil, der von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührt. Wir wollen dieses Versäumnis jetzt nachholen und zunächst für das obige System die Entropie des Freiheitsgrades der Translation mit berücksichtigen. Damit diese Entropie einen endlichen Wert erhält, setzen wir voraus, daß sich das System nur innerhalb eines endlichen Volumens (Strecke) V, das wir der Einfachheit halber als groß gegen die Systemdimensionen annehmen, als Ganzes kräftefrei bewegen kann. Dann ist die Entropie s' des Freiheitsgrades der Translation, wie sich in Analogie zu dem ausführlich behandelten dreidimensionalen Fall[1]) ergibt, wenn wir mit $M = Nm$ die Gesamtmasse des Systems bezeichnen:

1) Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. **40.** p. 67. 1913; H. Tetrode, Ann. d. Phys. **38.** p. 414; **39.** p. 255. 1912; O. Stern, Phys. Zeitschr. **14.** p. 629. 1913; H. Tetrode, Proc. Amsterdam **17.** p. 1167. 1915.

$$s' = k \ln V + \tfrac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{(2\pi M k T)^{1/2}}$$
$$= k \ln V + \tfrac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}} + \frac{k}{2} \ln N.$$

Somit ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(11) \quad \begin{cases} S = S' + s' = k \ln V + \tfrac{3}{2} k - k \ln \dfrac{h}{2\pi m k T^{1/2}} \\ \qquad\qquad + (N-1)\left(k - k \ln \dfrac{h \nu_0}{k T}\right). \end{cases}$$

Hierin tritt die Zahl der Atome des Systems nur noch als Faktor auf, so daß die Entropieänderung beim Zusammenfügen von zwei Stücken der Substanz unabhängig von der Größe der Stücke wird.

Die Rechnung läßt sich übrigens in ganz entsprechender Weise für ein System von N verschiedenen Atomen durchführen. Bezeichnen wir mit m_i die Masse des $i$ten Atoms und mit α_i die Konstante der zwischen dem $i$ten und $(i+1)$ten Atom wirkenden elastischen Kraft, so wird:

$$D_N = \frac{1}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} \begin{vmatrix} -\alpha_1 & \alpha_1 & 0 & & \\ \alpha_1 & -\alpha_1 - \alpha_2 & \alpha_2 & & \\ 0 & \alpha_2 & -\alpha_2 - \alpha_3 & & \\ & & & \ddots & \\ & & & & -\alpha_{N-1} \end{vmatrix}$$

und nach einer analogen Rechnung wie oben:

$$D_{N-1} = \frac{\prod\limits_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} \sum_i^{1,N} m_i = M \frac{\prod\limits_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod\limits_i^{1,N} m_i},$$

wobei wieder M die Gesamtmasse des Systems ist. Also tritt in S' ein Glied $-k/2 \ln M$ auf, das sich gegen das Glied $+k/2 \ln M$ in s' weghebt, und es wird die Gesamtentropie

$$(12) \quad \begin{cases} S = S' + s' = k \ln V + (N + \tfrac{1}{2}) k - k N \ln h + \\ \qquad (N - \tfrac{1}{2}) k \ln (2\pi k T) - \dfrac{k}{2} \ln \dfrac{\prod\limits_i^{1,N-1} \alpha_i}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} \end{cases}$$

unabhängig von der Gesamtmasse des Systems.

Unabhängigkeit der Gesamtentropie von der Masse und den Trägheitsmomenten des Systems.

Es läßt sich nun ganz allgemein für ein beliebiges System elastisch gekoppelter Massenpunkte zeigen, daß die durch die Freiheitsgrade der Translation und Rotation bedingte Abhängigkeit der Entropie des Systems von seiner Masse und seinen Trägheitsmomenten durch das Auftreten dieser Größen in dem Ausdruck für die Entropie der Freiheitsgrade mit endlicher Frequenz gerade kompensiert wird, so daß die gesamte Entropie von Masse und Trägheitsmomenten unabhängig wird. Dieses Verhalten ist eine direkte Folge der Impuls- und Momentensätze, die bewirken, daß in dem Determinantenausdruck für $\Pi\, \nu$ Masse und Trägheitsmomente als Faktoren auftreten.

Wir wollen den Beweis dafür zunächst für das allgemeinste eindimensionale System führen. Die Bewegungsgleichungen des aus N Atomen bestehenden Systems lauten:

$$X_n = m_n \ddot{\xi}_n = \alpha_{n1} \xi_1 + \ldots \alpha_{nn} \xi_n + \ldots \alpha_{nN} \xi_N. \qquad (n = 1, 2 \ldots N)$$

Bezeichnen wir mit Δ_N die Determinante

$$\begin{vmatrix} \alpha_{11} & \ldots & \alpha_{1N} \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha_{N1} & \ldots & \alpha_{NN} \end{vmatrix} = D_N \cdot \prod_i^{1,N} m_i,$$

so gelten infolge der Bedingung, daß das System als Ganzes kräftefrei beweglich sei, für die α_{ik} folgende N Gleichungen:

$$(13) \qquad \sum_k^{1,N} \alpha_{ik} = 0. \qquad (i = 1, 2 \ldots N)$$

Ferner muß infolge des Impulssatzes $\sum\limits_i^{1,N} X_i = 0$ sein, was, da die $\xi_1, \xi_2 \ldots \xi_N$ unabhängig voneinander sind, die N Gleichungen

$$(13a) \qquad \sum_k^{1,N} \alpha_{ik} = 0 \qquad (k = 1, 2 \ldots N)$$

liefert. Aus (13) und (13a) folgt, daß alle Hauptunterdeterminanten $(N-1)$ter Ordnung von Δ_N gleich sind. Denn wir können z. B. die zu α_{mm} komplementäre Unterdeterminante auf folgende Weise in die zu α_{nn} komplementäre umwandeln. Wir addieren zunächst zur $n$ten Spalte alle übrigen Spalten hinzu, wodurch infolge der Gleichungen (13) ihre Elemente,

nach Multiplikation mit -1, in die der $m$ten Spalte verwandelt werden, und stellen dann durch Spaltenvertauschung die richtige Reihenfolge her. Sodann verwandeln wir mit Hilfe der Gleichungen (13a) durch Addition der übrigen Zeilen zur $n$ten ihre Elemente in die der $m$ten Zeile, multiplizieren mit -1 und erhalten so schließlich durch Zeilenvertauschung die zu a_{nn} komplementäre Unterdeterminante. Ein Zeichenwechsel findet insgesamt nicht statt, weil die Anzahl der Vertauschungen bei den Spalten und Zeilen die gleiche ist. Da n und m beliebig sind, sind alle Hauptunterdeterminanten $(N-1)$ter Ordnung von Δ_N gleich. Bezeichne ich eine von ihnen mit Δ', so ist die zu a_{nn} komplementäre Unterdeterminante von D_N gleich

$$\frac{m_n}{\prod\limits_i^{1,N} m_i}\,\Delta'$$

und die Summe

$$D_{N-1} = \sum_i^{1,N} m_i \frac{\Delta'}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} = M \frac{\Delta'}{\prod\limits_i^{1,N} m_i}.$$

Daraus folgt:

$$S' = (N-1)\,k - (N-1)\,k \ln \frac{h}{2\pi k T} - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} - \frac{k}{2} \ln M,$$

andererseits ist:

$$s' = \tfrac{3}{2} k - k \ln \frac{h}{(2\pi k T)^{1/2}} + k \ln V + \frac{k}{2} \ln M.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(14)\quad \begin{cases} S = S' + s' = k \ln V + (N + \tfrac{1}{2})\,k - N k \ln h + \\ \qquad\qquad (N - \tfrac{1}{2})\,k \ln (2\pi k T) - \dfrac{k}{2} \ln \dfrac{\Delta'}{\prod\limits_i^{1,N} m_i} \end{cases}$$

unabhängig von M.

Im zweidimensionalen Fall schreiben wir die Bewegungsgleichungen für das allgemeinste aus N Massenpunkten bestehende System:

$$X_n = m_n \ddot{\xi}_n = \alpha^x_{n1} \xi_1 + \ldots \alpha^x_{nN} \xi_N + \beta^x_{n1} \eta_1 + \ldots \beta^x_{nN} \eta_n,$$
$$Y_n = m_n \ddot{\eta}_n = \alpha^y_{n1} \xi_1 + \ldots \alpha^y_{nN} \xi_N + \beta^y_{n1} \eta_1 + \ldots \beta^y_{nN} \eta_N.$$

Dann wird die Determinante

$$\Delta_{2N} = \begin{vmatrix} \alpha^x_{11} & \cdot\cdot & \alpha^x_{1N} & \beta^x_{11} & \cdot\cdot & \beta^x_{1N} \\ \cdot & \cdot\cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \alpha^x_{N1} & \cdot\cdot & \alpha^x_{NN} & \beta^x_{N1} & \cdot\cdot & \beta^x_{NN} \\ \alpha^y_{11} & \cdot\cdot & \alpha^y_{1N} & \beta^y_{11} & \cdot\cdot & \beta^y_{1N} \\ \cdot & \cdot\cdot & \cdot & \cdot & \cdot\cdot & \cdot \\ \alpha^y_{N1} & \cdot\cdot & \alpha^y_{NN} & \beta^y_{N1} & \cdot\cdot & \beta^y_{NN} \end{vmatrix} = D_{2N} \cdot \left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2.$$

Für die α_{ik} und β_{ik} gelten infolge der Bedingung, daß das System als Ganzes kräftefrei beweglich sei, die $6N$ Gleichungen:

$$\sum_k^{1,N} \alpha^x_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta^x_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \alpha^y_{ik} = 0, \quad \sum_k^{1,N} \beta^y_{ik} = 0.$$

$$(15)\quad \begin{cases} \sum\limits_k^{1,N} \alpha^x_{ik}\, y_k - \beta^x_{ik}\, x_k = 0, \quad \sum\limits_k^{1,N} \alpha^y_{ik}\, y_k - \beta^y_{ik}\, x_k = 0 \\ \qquad (i = 1, 2 \ldots N) \end{cases}$$

und infolge des Impuls- und Momentensatzes

$$\sum_i^{1,N} X_i = 0, \quad \sum_i^{1,N} Y_i = 0, \quad \sum_i^{1,N} X_i y_i - Y_i x_i = 0$$

die zu (15) entsprechenden $6N$ Gleichungen:

$$(15\text{a})\quad \begin{cases} \sum\limits_i^{1,N} \alpha^x_{ik} = 0, \quad \sum\limits_i^{1,N} \alpha^y_{ik} = 0, \quad \sum\limits_i^{1,N} \beta^x_{ik} = 0, \quad \sum\limits_i^{1,N} \beta^y_{ik} = 0 \\ \sum\limits_i^{1,N} \alpha^x_{ik}\, y_i - \alpha^y_{ik}\, x_i = 0, \quad \sum\limits_i^{1,N} \beta^x_{ik}\, y_i - \beta^y_{ik}\, x_i = 0. \\ \qquad (k = 1, 2 \ldots N) \end{cases}$$

Aus (15) oder (15a) folgt zunächst, daß alle Unterdeterminanten von Δ_{2N} von höherer als $(2N-3)$ter Ordnung Null sind. Von den Hauptunterdeterminanten $(2N-3)$ter (und niedrigerer) Ordnung sind ferner alle, bei denen nicht mindestens ein Hauptelement α^x und β^y fehlt, ebenfalls gleich Null; zwischen den übrigen bestehen infolge (15) und (15a) folgende Beziehungen. Betrachten wir zunächst die Unterdeterminanten, bei denen an Hauptelementen zwei α^x und ein β^y fehlen. Dann sind alle, bei denen die gleichen α^x aber ein beliebiges β^y fehlen, gleich, da sie sich in der gleichen

Weise, wie wir es beim eindimensionalen Fall durchgeführt haben, ineinander umwandeln lassen. Bezeichnen wir ferner mit $\Delta\,{}^{l\,m}_{n}$ die Hauptunterdeterminante, in der die Elemente α^x_{ll}, α^x_{mm}, β^y_{nn} fehlen, so können wir mit Hilfe der Gleichungen (15) und (15a) von

$$\Delta\,{}^{l\,m}_{n} \quad \text{zu} \quad \Delta\,{}^{l\,p}_{n}$$

übergehen. Es ist nämlich nach (15):

$$\alpha^x_{im} = -\,\alpha^x_{ip}\,\frac{y_p - y_l}{y_m - y_l} - \ldots + \ldots, \qquad (i = 1, 2 \ldots N) \tag{16}$$

wobei die Punkte die anderen Elemente der $i$ten Zeile von $\Delta\,{}^{l\,m}_{p}$, mit analogen Faktoren wie α^x_{ip} multipliziert, bedeuten, und die gleiche Beziehung gilt für die α^y_{im}. Indem wir also die $p$te Spalte von $\Delta\,{}^{l\,m}_{n}$, und somit auch $\Delta\,{}^{l\,m}_{n}$ selbst, mit $-\,\frac{y_p - y_l}{y_m - y_l}$ multiplizieren und zu ihr die anderen mit den durch 16) bestimmten Faktoren multiplizierten Spalten hinzuaddieren, verwandeln wir alle Elemente der $p$ten Spalte in die entsprechenden der $m$ten Spalte, die wir schließlich durch Spaltenvertauschung in die richtige Reihenfolge bringen. Da nun nach (15a) für die $i$te Spalte die Gleichung

$$\alpha^x_{mi} = -\,\alpha^x_{pi}\,\frac{y_p - y_l}{y_m - y_l} \ldots + \ldots \qquad (i = 1, 2 \ldots N) \tag{16a}$$

gilt und die gleiche Beziehung für die β^x_{mi} besteht, können wir die gleiche Operation wie soeben mit den Spalten jetzt mit den Zeilen vornehmen und erhalten so schließlich die Beziehung:

$$\Delta\,{}^{l\,m}_{n}\,\frac{(y_p - y_l)^2}{(y_m - y_l)^2} = \Delta\,{}^{l\,p}_{n}\,.$$

Auf gleichem Wege erhalten wir:

$$\Delta\,{}^{l\,p}_{n}\,\frac{(y_q - y_p)^2}{(y_l - y_p)^2} = \Delta\,{}^{p\,q}_{n}\,,$$

so daß wir schließlich, unter Berücksichtigung des oben über β^y_{nn} Gesagten, zu der Beziehung kommen:

$$\frac{\Delta\,{}^{l\,m}_{n}}{(y_m - y_l)^2} = \frac{\Delta\,{}^{p\,q}_{r}}{(y_q - y_p)^2} = \Delta'',$$

wobei die Indizes l, m, n und p, q, r beliebige Werte zwischen 1 und N haben können, falls nur $l \neq m$ und $p \neq q$ ist. Die entsprechenden Beziehungen bestehen natürlich auch zwischen den Hauptunterdeterminanten, bei denen an Hauptelementen *ein* α^x und *zwei* β^y fehlen, d. h. es ist

$$\frac{\Delta\,{}^{n}_{l\,m}}{(x_m - x_l)^2} = \frac{\Delta\,{}^{r}_{p\,q}}{(x_q - x_p)^2} = \text{konst.}$$

Schließlich läßt sich in derselben Weise zeigen, daß

$$\frac{\Delta\,{}^{r}_{l\,m}}{(x_m - x_l)^2} = \frac{\Delta\,{}^{l\,p}_{m}}{(y_p - y_l)^2}\,, \text{ also konst.} = \Delta'' \text{ ist.}$$

Da wir nun aus einer Unterdeterminante $(2N-3)$ter Ordnung von Δ_{2N} die entsprechende von D_{2N} durch Multiplikation mit dem Faktor $\frac{m_l\, m_m\, m_n}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2}$ erhalten, wobei l, m, n die Indizes der in der betreffenden Unterdeterminante fehlenden Zeilen sind, so erhalten wir die Summe aller Hauptunterdeterminanten $(2N-3)$ter Ordnung von D_{2N} folgendermaßen. Die Summe der N Hauptunterdeterminanten $(2N-3)$ter Ordnung, in der die Elemente α^x_{ll} und α^x_{nn} fehlen, ist:

$$\frac{(m_1 + m_2 + \ldots m_N)}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2}\, m_l\, m_n\, \Delta\,{}^{l\,m}_{p} = \frac{M}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2}\, m_l\, m_n\, (y_n - y_l)^2\, \Delta''.$$

Die Summe aller derjenigen, in denen überhaupt zwei Hauptelemente α^x fehlen, erhalten wir, indem wir sowohl l als n alle Werte von 1 bis N durchlaufen lassen, wobei stets $l \neq n$ sein muß. Diese Summe, die aus $N \cdot \binom{N}{2}$ Summanden besteht, ist daher:

$$\frac{M}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^2} \cdot \sum_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, (y_n - y_l)^2 \cdot \Delta''.$$

Den gleichen Ausdruck, in dem nur x an Stelle von y tritt, erhalten wir für die Summe der Hauptunterdeterminanten, in denen zwei Hauptelemente β^y fehlen. Somit wird die gesamte Summe

$$(17)\quad \begin{cases} D_{2N-3} = M \cdot \sum\limits_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, [(x_n - x)^2 + (y_n - y_l)^2] \cdot \dfrac{\Delta''}{\left(\prod\limits_i^{1,N} m_i\right)^2} \\ \qquad = M \cdot \sum\limits_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, r_{ln}{}^2 \cdot \dfrac{\Delta''}{\left(\prod\limits_i^{1,N} m_i\right)^2}, \end{cases}$$

wobei r_{ln} die Entfernung der beiden Massenpunkte l und n bedeutet.

Es läßt sich nun leicht zeigen, daß

$$\sum_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, r_{ln}{}^2 = M \cdot J$$

ist, falls J das Trägheitsmoment des Systems um die durch den Schwerpunkt gehende Achse ist. Bezeichnen wir nämlich mit $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ die Koordinaten des Schwerpunktes, so ist:

$$J = \sum_i^{1,N} m_i\, [(x_i - \mathfrak{x})^2 + (y_i - \mathfrak{y})^2].$$

Nun ist:

$$\sum_i^{1,N} m_i (x_i - \mathfrak{x})^2 = \sum_i^{1,N} m_i\, x_i{}^2 - 2\,\mathfrak{x} \sum_i^{1,N} m_i\, x_i + \mathfrak{x}^2 \sum_i^{1,N} m_i$$

$$= \sum_i^{1,N} m_i\, x_i{}^2 - \frac{\left(\sum\limits_i^{1,N} m_i\, x_i\right)^2}{\sum\limits_i^{1,N} m_i} = \frac{\sum\limits_i^{1,N} m_i \cdot \sum\limits_i^{1,N} m_i\, x_i{}^2 - \left(\sum\limits_i^{1,N} m_i\, x_i\right)^2}{M}.$$

Fassen wir nun im Zähler diejenigen Summanden, die den gemeinsamen Faktor $m_l\, m_n$ enthalten, zusammen, so erhalten wir:

$$m_l\, m_n\, x_n{}^2 + m_n\, m_l\, x_l{}^2 - 2\, m_l\, m_n\, x_l\, x_n = m_l\, m_n\, (x_n - x_l)^2.$$

Daher ist der ganze Zähler gleich

$$\sum_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n (x_n - x_l)^2,$$

und es ist

$$(18)\qquad \sum_i^{1,N} m_i (x_i - \mathfrak{x})^2 = \frac{\sum\limits_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, (x_n - x_l)^2}{M}.$$

Da das Gleiche für die y-Achse gilt, so ist

$$J = \frac{\sum\limits_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, [(x_n - x_l)^2 + (y_n - y_l)^2]}{M},$$

also

$$M J = \sum_{l,n}^{1,N} m_l\, m_n\, r_{l,n}^2,$$

was wir beweisen wollten. Somit wird nach (17):

$$D_{2N-3} = M^2 J \frac{\Delta''}{\left(\prod\limits_i^{1,N} m_i\right)^2}$$

und die Entropie

$$S' = (2N-3)\left(k - k \ln \frac{h}{2\pi k T}\right) - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta''}{\left(\prod\limits_i^{1,N} m_i\right)^2} - \frac{k}{2} \ln M^2 J.$$

Andererseits ist[1]):

$$s' = k \ln 2\pi V + \frac{5}{2} k - k \ln \frac{h^3}{(2\pi k T)^{3/2}} + \frac{k}{2} \ln M^2 J.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(19)\quad \begin{cases} S = S' + s' = k \ln 2\pi V + (2N - \tfrac{1}{2})\, k - 2Nk \ln h \\ \qquad + (2N - \tfrac{3}{2})\, k \ln (2\pi k T) - \dfrac{k}{2} \ln \dfrac{\Delta''}{\left(\prod\limits_i^{1,N} m_i\right)^2} \end{cases}$$

wiederum unabhängig von Masse und Trägheitsmoment.

In analoger Weise läßt sich schließlich für das allgemeinste dreidimensionale System zeigen lassen, daß die von den 3 Freiheitsgraden der Translation und den 3 Freiheitsgraden der Rotation herrührende Abhängigkeit der Entropie von dem Ausdruck $M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$, wobei J_1, J_2, J_3 die drei Hauptträgheitsmomente durch den Schwerpunkt sind, dadurch aufgehoben wird, daß $M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3$ als Faktor aus D_{3N-6} abgesondert werden kann. Die Durchführung der etwas umständlichen Rechnung soll hier nur kurz angegeben werden.

Bezeichnen wir mit T_x, T_y, T_z die Trägheitsmomente und mit U_x, U_y, U_z die Deviationsmomente um drei Achsen durch den Schwerpunkt des Systems, die den Achsen des zugrunde gelegten Koordinatensystems parallel sind, so sind J_1, J_2, J_3 die drei Wurzeln der Gleichung[2]):

$$\begin{vmatrix} T_x - J & -U_z & -U_y \\ -U_z & T_y - J & -U_x \\ -U_y & -U_x & T_z - J \end{vmatrix} = 0, \text{ also ist } J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 = \begin{vmatrix} T_x & -U_z & -U_y \\ -U_z & T_y & -U_x \\ -U_y & -U_x & T_z \end{vmatrix}$$

1) Vgl. die Zitate p. 245, sowie O. Stern, Ann. d. Phys. **44**. p. 521. 1914.

2) s. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **1**. p. 349. 1914.

Entwickeln wir diesen Ausdruck und führen wir die Größen $\Theta_x = \sum_i^{1,N} m_i (x_i - \mathfrak{x})^2$ und analog Θ_y und Θ_z ein, so ergibt eine leichte Umformung:

$$J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 = T_x(\Theta_y \Theta_z - U_x^2) + T_y(\Theta_x \Theta_z - U_y^2) + T_z(\Theta_x \Theta_y - U_z^2) + 2(\Theta_x \Theta_y \Theta_z - U_x U_y U_z).$$

Nun ist nach (18):

$$M \Theta_x = \sum_{i,k}^{1,N} m_i m_k (x_i - x_k)^2, \ldots$$

und ebenso ist;

$$M U_x = \sum_{i,k}^{1,N} m_i m_k (y_i - y_k)(z_i - z_k), \ldots$$

Also ist:

$$M^2(\Theta_y \Theta_z - U_x^2) = \sum_{i,k,l,m}^{1,N} m_i m_k m_l m_m [(y_i - y_k)^2 (z_l - z_m)^2 - (y_i - y_k)(z_i - z_k)(y_l - y_m)(z_l - z_m)]$$
$$= \sum_{i,k,}^{1,N} m_i m_k m_l m_m [(y_i - y_k)(z_l - z_m) - (y_l - y_m)(z_i - z_k)]^2$$

und:

$$2 M^3 (\Theta_x \Theta_y \Theta_z - U_x U_y U_z) = \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o [2(x_i - x_k)^2 (y_l - y_m)^2 (z_n - z_o)^2 - 2(y_i - y_k)(z_i - z_k)(z_l - z_m)(x_l - x_m)(x_n - x_o)(y_n - y_o)]$$
$$= \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o [(x_i - x_k)(y_l - y_m)(y_n - y_o) - (x_l - x_m)(y_n - y_o)(z_i - z_k)]^2.$$

Somit wird:

$$(20) \quad \left\{ \begin{aligned} M^3 J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 = \sum_{i,k,l,m,n,o}^{1,N} m_i m_k m_l m_m m_n m_o \Big\{ & [(y_i - y_k)(z_l - z_m) - (y_l - y_m)(z_i - z_k)]^2 \cdot [(y_n - y_o)^2 + (z_n - z_o)^2] + [(z_i - z_k)(x_l - x_m) - (z_l - z_m)(x_i - x_k)]^2 \cdot [(z_n - z_o)^2 + (x_n - x_o)^2] \\ & + [(x_i - x_k)(y_l - y_m) - (x_l - x_m)(y_i - y_k)]^2 \cdot [(x_n - x_o)^2 + (y_n - y_o)^2] + [(x_i - x_k)(y_l - y_m)(z_n - z_o) - (x_l - x_m)(y_n - y_o)(z_i - z_k)]^2 \Big\}. \end{aligned} \right.$$

In der Determinante — die Bezeichnungen sind im folgenden analog dem zweidimensionalen Fall —:

$$\Delta_{3N} = D_{3N} \cdot \left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^3 = \begin{vmatrix} \alpha_{11}^x & \cdot & \cdot & \gamma_{1N}^x \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \alpha_{N1}^z & \cdot & \cdot & \gamma_{NN}^z \end{vmatrix}$$

bestehen nun zwischen den $3N$ Elementen einer jeden Zeile die sechs linearen Gleichungen (11), so daß man nach Eliminierung von fünf beliebigen Elementen eine lineare Gleichung zwischen den $(3N-5)$ übrigen erhält. Die gleichen Beziehungen gelten infolge der Impulssätze für die Elemente der Spalten. Wir können daher, genau so wie oben, solche Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ter Ordnung, in denen fünf gleiche Hauptelemente fehlen, ineinander umwandeln. Somit lassen sich überhaupt alle möglichen Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ter Ordnung ineinander überführen und sind gleich ein und derselben Determinante Δ''', multipliziert mit bestimmten aus den Koeffizienten der Gleichungen (11), x_n, y_n, z_n, gebildeten Faktoren. Die Durchführung der elementaren — dem zweidimensionalen Fall ganz analogen — Rechnung zeigt, daß diese Faktoren gerade die in (20) auftretenden Ausdrücke sind. Bezeichnen wir also irgendeine dieser Unterdeterminanten, dividiert durch den zu ihr gehörigen Faktor, z. B.

$$\frac{\Delta \begin{matrix} i\,k \\ l\,m \\ n\,o \end{matrix}}{[(x_l - x_m)(y_n - y_o)(z_i - z_k) - (x_n - x_o)(y_i - y_k)(z_l - z_m)]^2}$$

mit Δ''', so ist die Summe aller möglichen Hauptunterdeterminanten $(3N-6)$ter Ordnung von D_{3N}:

$$D_{3N-6} = M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3 \frac{\Delta'''}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^3}.$$

Folglich ist nach (7a):

$$S' = (3N-6)\left(k - k \ln \frac{h}{2\pi k T}\right) - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'''}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^3} - \frac{k}{2} \ln M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3.$$

Andererseits ist:

$$s' = k \ln 8\pi^2 V + 4k - k \ln \frac{h^6}{(2\pi k T)^3} + \frac{k}{2} \ln M^3 \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_3.$$

Also ist die gesamte Entropie des Systems:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} S = s' + S' = k \ln 8\pi^2 V + (3N-2)k + 3Nk \ln h \\ + (3N-3)k \ln 2\pi k T - \frac{k}{2} \ln \frac{\Delta'''}{\left(\prod_i^{1,N} m_i\right)^3}, \end{aligned} \right.$$

unabhängig von Gesamtmasse und Trägheitsmomenten.

Wollte man, wie beim eindimensionalen Beispiel, beweisen, daß die Entropieänderung beim Zusammenfügen zweier Stücke unabhängig von deren Größe ist, so müßte man wieder bestimmte Annahmen über die Wirkungsweite der Molekularkräfte machen, z. B. wie oben, daß nur unmittelbar benachbarte Massenpunkte aufeinander Kräfte ausüben.

Schließlich sei noch kurz bemerkt, daß sich die obigen Rechnungen auch umgekehrt zur Ableitung der sog. Entropiekonstanten verwenden lassen. Man geht etwa von *zwei* Systemen bei tiefer Temperatur, bei der die Entropie der Freiheitsgrade mit endlicher Frequenz gleich Null ist, aus, erwärmt sie dann soweit, bis auch für diese Freiheitsgrade die klassische Molekulartheorie gilt, und fügt sie zu *einem* System zusammen, welches man zum Schluß wieder auf die tiefe Temperatur abkühlt. Man erhält dann für die hierbei auftretende Entropinänderung den richtigen Sackur-Tetrodeschen Ausdruck.

Tiefere Temperaturen.

Um die Entropie des Systems auch für tiefere Temperaturen, bei denen die Vernachlässigung von $h\nu/kT$ gegen 1 nicht mehr erlaubt ist, zu berechnen, bedienen wir uns einer Methode, welche die Weiterbildung eines von H. Thirring[1]) benutzten Verfahrens darstellt, und entwickeln S in eine Reihe. Ist

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

die Energie eines Freiheitsgrades mit der Frequenz ν, und bezeichnen wir vorübergehend $h\nu/kT$ mit x, so wird unter Benutzung der schon mehrfach[2]) hierfür verwendeten Reihe:

$$\frac{x}{e^x - 1} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{B_2}{2!}x^2 - \frac{B_4}{4!}x^4 + \frac{B_6}{6!}x^6 - + \ldots, \tag{22}$$

in der die B_i die Bernoullischen Zahlen sind, die Energie

$$\left\{\begin{aligned} E &= h\nu \frac{x}{e^x - 1}\frac{1}{x} = h\nu \\ &\left(\frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{B_2}{2!}x - \frac{B_4}{4!}x^3 + \frac{B_6}{6!}x^5 - + \ldots\right) = h\nu\, F(x). \end{aligned}\right. \tag{23}$$

Da Reihe (22) für alle Werte von $|x| < 2\pi$ konvergiert, so konvergiert Reihe (23) für alle Werte von $T > h\nu/2\pi k$.

1) H. Thirring, Physik. Zeitschr. 14. p. 867. 1913.
2) H. Thirring. l. c.; P. Debye, l. c.

Bezeichnen wir nun mit T eine Temperatur, die letzterer Bedingung genügt, mit T_∞ eine sehr hohe Temperatur, und mit s und s_∞ die Entropie des Freiheitsgrades bei diesen Temperaturen, so wird:

$$\begin{aligned} s &= s_\infty + \int_{T_\infty}^{T} \frac{dE}{dT}\frac{1}{T}\,dT = s_\infty + k\int_{x_\infty}^{x} \frac{dF(x)}{dx}\,x\,dx \\ &= k - k\ln x_\infty - k\ln\frac{x}{x_\infty} + k \\ &\qquad \left[\frac{1}{2}\frac{B_2}{2!}x^2 - \frac{3}{4}\frac{B_4}{4!}x^4 + \frac{5}{6}\frac{B_6}{6!}x^6 - + \ldots\right]. \end{aligned}$$

Indem wir nun wieder x durch $h\nu/kT$ ersetzen und über alle Freiheitsgrade unseres Systems summieren, erhalten wir für seine Entropie:

$$\begin{aligned} S' &= (3N-6)k - (3N-6)k\ln\frac{h}{kT} - k\ln\prod_e^{1,3N-6}\nu^e \\ &+ k\left[\frac{1}{2}\frac{B_2}{2!}\left(\frac{h}{kT}\right)^2\sum_e^{1,3N}\nu_e^2 - \frac{3}{4}\frac{B_4}{4!}\left(\frac{h}{kT}\right)^4\sum_e^{1,3N}\nu_e^4 \right. \\ &\qquad \left. + \frac{5}{6}\frac{B_6}{6!}\left(\frac{h}{kT}\right)^6\sum_e^{1,3N}\nu_e^6 - + \ldots\right]. \end{aligned}$$

Die hier auftretenden Summen der geraden Potenzen aller Frequenzen des Systems lassen sich aber, genau so wie es bei $\prod_e^{1,3N-6}\nu_e$ der Fall war, durch die Koeffizienten D_n der Gleichung (5a) ausdrücken, deren Wurzeln $x_1, x_2 \ldots x_{3N}$ ja die Quadrate der mit 2π multiplizierten Eigenfrequenzen $\nu_1, \nu_2, \ldots \nu_{3N}$ sind. Nach den Newtonschen Formeln, die wir in Determinantenform schreiben, ist nämlich:

$$\sum_e^{1,3N} x_e = -D_1 = (2\pi)^2\sum_e^{1,3N}\nu_e^2,$$

$$\sum_e^{1,3N} x_e^2 = \begin{vmatrix} D_1 & 1 \\ 2D_2 & D_1 \end{vmatrix} = (2\pi)^4\sum_e^{1,3N}\nu_e^4,$$

$$\sum_e^{1,3N} x_e^3 = -\begin{vmatrix} D_1 & 1 & 0 \\ 2D_2 & D_1 & 1 \\ 3D_3 & D_2 & D_1 \end{vmatrix} = (2\pi)^6\sum_e^{1,3N}\nu_e^6$$

usw.,

wobei infolge des über die Vorzeichen der D_i zu Formel 6) Gesagten die Summen immer gleich den Absolutwerten der

Determinanten aus den D_i sind. Zusammenfassend können wir demnach aus dem Vorhergehenden folgende Vorschrift für die Berechnung der Entropie eines abgeschlossenen Systems von N elastisch gekoppelten Massenpunkten für solch hohe Temperaturen, daß für die größte vorkommende Frequenz

$$T > \frac{h\nu}{2\pi k}$$

ist, herleiten: Man bilde aus den $3N$ Bewegungsgleichungen des Systems die Determinante:

$$D_{3N} = \begin{vmatrix} a_{1,1} & \cdots & a_{1,3N} \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ \cdot & \cdots & \cdot \\ a_{3N,1} & \cdots & a_{3N,3N} \end{vmatrix}.$$

Bezeichnet man dann mit D_n die Summe aller möglichen Hauptunterdeterminanten $n$ter Ordnung von D_{3N}, so ist die von Freiheitsgraden mit endlicher Frequenz herrührende Entropie des Systems:

$$(24)\quad \begin{cases} S' = (3N-6)k - (3N-6)k \ln \dfrac{h}{2\pi k T} - \dfrac{k}{2} \ln \left| D_{3N-6} \right| \\ \quad + k \left[\dfrac{1}{2} \dfrac{B_2}{2!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| D_1 \right| - \dfrac{3}{4} \dfrac{B_4}{4!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^4 \begin{vmatrix} D_1 & 1 \\ 2D_2 & D_1 \end{vmatrix} \right. \\ \quad \left. - \dfrac{5}{6} \dfrac{B_6}{6!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^6 \begin{vmatrix} D_1 & 1 & 0 \\ 2D_2 & D_1 & 1 \\ 3D_3 & D_2 & D_1 \end{vmatrix} - \cdots \right]. \end{cases}$$

Auch der temperaturabhängige Anteil der Energie E' und der freien Energie $F' = E' - TS'$ läßt sich, wie aus (23) folgt, als Funktion der D_n darstellen. Es ist:

$$(25)\quad \begin{cases} E' = kT \left[(3N-6) + \dfrac{B_2}{2!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| D_1 \right| \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{B_4}{4!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^4 \begin{vmatrix} D_1 & 1 \\ 2D_2 & D_1 \end{vmatrix} - \cdots \right] \end{cases}$$

und

$$(26)\quad \begin{cases} F' = (3N-6)kT \ln \dfrac{h}{2\pi k T} + \dfrac{k}{2} T \ln \left| D_{3N-6} \right| \\ \qquad + kT \left[\dfrac{1}{2} \dfrac{B_2}{2!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^2 \left| D_1 \right| \right. \\ \qquad \left. - \dfrac{1}{4} \dfrac{B_4}{4!} \left(\dfrac{h}{2\pi k T} \right)^4 \begin{vmatrix} D_1 & 1 \\ 2D_2 & D_1 \end{vmatrix} - \cdots \right]. \end{cases}$$

Schluß.

Durch die im vorhergehenden entwickelte Methode wird das Problem, die Entropie eines beliebigen Systems elastisch gekoppelter Massenpunkte für nicht zu tiefe Temperaturen streng zu berechnen, auf die Aufgabe, bestimmte Determinanten zu berechnen, zurückgeführt. Da nach unseren jetzigen Anschauungen alle festen Stoffe derartige Systeme sind, besteht hiernach die physikalische Aufgabe bei der Berechnung der Entropie fester Stoffe von beliebiger Zusammensetzung, Gestalt und Oberfläche nur noch in der Aufstellung des passenden molekularmechanischen Modells, aus dem die Bewegungsgleichungen und somit die Determinante D_{3N} ohne weiteres folgen. Es ist daher anzunehmen, daß die vorliegende Methode nicht nur für die Theorie der festen Lösungen, in welcher ohne sie wohl eine strenge Behandlung der meisten Spezialfälle überhaupt ausgeschlossen wäre, sondern auch für manche anderen Probleme, die durch die bisherigen Methoden nicht lösbar sind, sich fruchtbar erweisen wird. Ich denke dabei u. a. besonders an die Frage der Oberflächenentropie, d. h. der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung.[1]) Um diese Größe für einen einatomigen regulär kristallisierten Stoff bei hohen Temperaturen zu erhalten, könnte man — z. B. unter Zugrundelegung des von Born und Kármán[2]) benutzten Modells oder eines noch einfacheren — etwa folgendermaßen verfahren. Man denkt sich N Atome des Stoffs zunächst zu einem rechtwinkligen Parallelepiped mit den Kantenlängen a, b, c, sodann zu einem mit den Kantenlängen a', b', c' angeordnet. Wählt man nun die Kantenlängen so, daß $a + b + c = a' + b' + c'$ ist, so enthalten beide Anordnungen die gleiche Anzahl Eck- und Kantenmoleküle, dagegen Oberflächenmoleküle in verschiedener Zahl. Enthält etwa die erste Anordnung n Oberflächenmoleküle mehr als die zweite, und berechnen wir Δ''' für die erste zu D, für die zweite zu D', so ist $k/2 \ln D/D'$ die Entropiezunahme bei Umwandlung aus der ersten Anordnung in die zweite, d. h. wenn wir n Atome aus dem Innern an die Oberfläche schaffen, nimmt die Entropie um den obigen Betrag zu.

1) Vgl. hierzu die Arbeiten von Madelung u. Born-Courant, Physik. Zeitschr. **14** p. 729 u. 731. 1913.

2) M. Born u. Th. v. Kármán, l. c.

Wählen wir n gleich der Zahl der in einem Quadratzentimeter Oberfläche enthaltenen Atome, so ist $k/2 \ln D/D'$ der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung, eine von der Temperatur unabhängige Funktion der Elastizitätskonstanten. Allerdings kann unter Umständen in dem Ausdruck $k/2 \ln D/D'$ auch eine infolge der reinen Gestaltsänderung auftretende Entropiezunahme enthalten sein, doch ist diese dann leicht zu eliminieren. Schwieriger liegt die Sache bei dem praktisch allein interessanten Falle der Flüssigkeiten, also der Ableitung des Gesetzes von Eötvös, weil wir für diese kein molekularmechanisches Modell besitzen. Jedenfalls würde man in diesem Falle am besten so vorgehen, daß man eine regelmäßige dichte Kugelhaufenlagerung der Atome voraussetzt und annimmt, daß zwischen den Mittelpunkten benachbarter Atome eine quasielastische Zentralkraft der Änderung des — überall gleichen — Abstandes entgegenwirkt. Leider ist es mir bisher nicht gelungen, die hier auftretenden Determinanten auszurechnen. Ich hoffe, daß die Mathematiker sich dieses dankbaren, rein rechnerischen Problems annehmen werden.

Zusammenfassung.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit läßt sich kurz etwa dahin zusammenfassen, daß gezeigt wird:

Um für nicht allzu tiefe Temperaturen die Entropie eines beliebigen, aus elastisch gekoppelten Massenpunkten bestehenden Systems von n Freiheitsgraden vollständig streng zu berechnen, ist es nicht nötig, die Eigenfrequenzen des Systems einzeln zu berechnen, d. h. eine Gleichung $n$ten Grades aufzulösen, sondern es genügt, bestimmte symmetrische Funktionen dieser Eigenfrequenzen, d. h. eine Determinante $n$ten Grades bzw. ihre Hauptunterdeterminanten zu berechnen, eine Aufgabe, die im Gegensatz zur ersterwähnten prinzipiell stets lösbar ist. Ferner wird festgestellt, daß die gesamte Entropie des Systems von seiner Masse und seinen Trägheitsmomenten unabhängig ist. Schließlich wird auf die Bedeutung der Methode für die exakte Theorie der Oberflächenspannung hingewiesen.

Lomsha, Juli 1916.

(Eingegangen 2. August 1916.)

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

HELMHOLTZ, H. v., Vorlesungen über theoretische Physik. In 6 Bänden.
I. Band, 1. Abtlg.: Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. VIII, 50 S. mit 1 Porträt. 1903. M. 3.—, geb. M. 4.50.
I. Band, 2. Abtlg.: Dynamik diskreter Massenpunkte, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. 2., durchgesehene Aufl. X, 380 S. mit 21 Fig. 1911. M. 15.—, geb. M. 16.50.
II. Band: Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. VIII, 248 S. mit 9 Fig. 1912. M. 12.—, geb. M. 13.50.
III. Band: Mathematische Prinzipien der Akustik, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. XIV, 256 S. mit 21 Figuren. 1898. M. 12.—, geb. M. 13.50.
IV. Band: Elektrodynamik und Theorie des Magnetismus, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel und M. Laue. X, 406 S. mit 30 Fig. 1907. M. 16.—, geb. M. 17.50.
V. Band: Elektromagnetische Theorie des Lichtes, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. 2. unveränderter Abdruck. XII, 370 S. mit 54 Fig. 1914. M. 14.—, geb. M. 15.50.
VI. Band: Theorie der Wärme, herausgegeben von Franz Richarz. XII, 418 S. mit 40 Fig. 1903. M. 16.—, geb. M. 17.50.

LORENTZ, H. A., Lehrbuch der Physik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen. Nach der vierten von H. A. Lorentz und L. H. Siertsema bearb. Auflage und unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. In 2 Bänden. M. 18.—, geb. M. 20.—.
I. Band: V, 482 S. mit 236 Abbild. 1906. M. 8.—, geb. M. 9.—.
II. Band: VI, 621 S. mit 257 Abbild. 1907. M. 10.—, geb. M. 11.—.
Zeitschrift für physikal. Chemie: Dies ist ein Werk, welches man fast rückhaltlos der studierenden Jugend empfehlen kann. Nicht nur den Medizinern, sondern insbesondere den Chemikern, für welche Umfang und Behandlungsweise gerade recht erscheinen, wird es die allerbesten Dienste leisten. Daß bei einem Meister seines Faches, wie H. Lorentz sachlich an dem Inhalte nichts auszusetzen ist, braucht nicht erst gesagt zu werden.

MACH, E., Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch dargestellt. Mit vielen Abbild. im Texte u. 6 Porträts. 2. Aufl. 1900. M. 10.—, geb. 11.—
Münchener Allgem. Zeitung: Wir begrüßen die 2., einigermaßen erweiterte Auflage von Machs Werk und wollen hiermit dasselbe als die Geistesarbeit eines im wahrsten Sinne des Wortes hervorragenden Naturphilosophen einem möglichst großen Kreise von denkenden Lesern empfehlen.
Prof. Aug. Heller.

MACH, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 4. Aufl. XII, 507 Seiten mit 73 Abbildungen. 1910. geh. M. 6.80, geb. M. 7.50.
Naturwissenschaftliche Wochenschrift: Die geistreichen Vorträge des trefflichen Gelehrten gehören zu den Gediegensten, was die Literatur in diesem Genre besitzt. Sie stehen auf derselben Stufe, wie etwa Helmholtz' Vorträge.

PLANCK, MAX, Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit. Rede, gehalten bei der Feier zum Gedächtnis des Stifters der Berliner Friedrich-Wilhelm-Universität am 3. August 1914. M. 1.—.
Diese Rede, in den ersten Tagen der Kriegserklärung gehalten, hat viel patriotischen Schwung und bedeutenden wissenschaftlichen Inhalt. Sie dürfte historische Bedeutung erlangen.

SNYDER, Carl, Die Weltmaschine. I. Teil: Der Mechanismus des Weltalls. Autor. Übers. von H. Kleinpeter. XI, 468 Seiten mit 11 Abbild. 1908. M. 8.—, geb. M. 9.—
Den Gegenstand des vorliegenden Bandes bildet eine historische Darstellung der Entwickelung unseres Himmelsbildes von den ältesten Zeiten bis auf die jüngste Gegenwart. Das Charakteristische der Darstellung liegt nicht nur in der populären Schreibweise, die es jedem Gebildeten ermöglicht, dem Gange der Entwickelungen zu folgen, sondern auch in dem steten Hinweis auf den Gang der allgemeinen Kulturentwickelung und in den ständigen Rückschlüssen, die hieraus auf das praktische Leben gezogen werden.

RADAKOWIC, M., Über die Bedingungen für die Möglichkeit physikalischer Vorgänge. (Das Gesetz der Erhaltung der Energie und das Gesetz der Vermehrung der Entropie.) Volkstümliche Vorträge, gehalten an der Universität Czernowitz. VI, 56 S. mit 5 Abbild. im Text. 1913. M. 1.40.
Bei dem großen Interesse für die Erscheinungen der Natur dürften die vorliegenden volkstümlichen Vorträge auch für weitere Kreise Interesse haben. Der Verfasser, Professor an der Universität Czernowitz, hat es verstanden, bei aller Wissenschaftlichkeit sich doch populär auszudrücken.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

WEINSTEIN, B., Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. XII, 424 Seiten. 1913. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Der Verfasser hat die Physik der bewegten Materie und die Relativitätslehre, die zu ihr gehört, so sorgfältig als nur möglich behandeln wollen. Mitteilung der Tatsachen und Theorien ist der eine Zweck seines Buches, eingehende Kritik der Versuchsergebnisse und der Grundlagen ist der andere. Auf Klarheit der Kenntnisse und Erkenntnisse geht das Buch aus. Die modernen und modernsten Lehren sind behandelt, aber auch diejenigen Lehren, die mancher schon als „abgetan" erachtet, obwohl sie früher das Fundament dieser Wissenschaft gebildet haben.

Wenn die Relativitätstheorie auch im Mittelpunkt der Darstellung steht, so konnte der Zweck einer kritischen Darstellung doch nur durch Einbeziehung der ganzen Physik der bewegten Materie erreicht werden. Hierdurch dürfte dem Buch ein dauernder und weiterer Wert verliehen worden sein.

BOLTZMANN, LUDWIG, Wissenschaftliche Abhandlungen. Im Auftrage und mit Unterstützung der Akademien der Wissenschaften zu Berlin, Göttingen, Leipzig, München u. Wien herausg. von Prof. Dr. Fr. Hasenöhrl in Wien.

I. Band (1865—1874). VIII, 652 S. mit vielen Abb. 1908. M. 18.40, geb. M. 20.—.

II. Band (1875—1881). VI, 596 S. mit Abb. 1909. M. 17.—, geb. M. 18.60,

III. Band (1882—1905). VIII, 706 S. mit Abb. 1909. M. 20.60, geb. M. 22.40.

Es war eine Ehrenpflicht, die Gesammelten Abhandlungen des bedeutenden Physikers in einheitlicher Ausstattung herauszugeben. Viele von den Abhandlungen sind in schwer zugänglichen Akademie-Schriften und in anderen Publikationen enthalten.

SCHREBER, K. und P. SPRINGMANN, Experimentierende Physik. Zugleich vollständig umgearbeitete deutsche Ausgabe von Henri Abrahams „Recueil d'expériences élémentaires de Physique".

I. Band. VIII, 171 S. mit 230 Abbildungen. 1905. M. 3.60, geb. M. 4.40.

II. Band. VI, 364 S. m. 450 Abb. u. einer Spektraltaf. 1906. M. 8.—, geb. M. 8.80.

Das vorliegende Physikbuch enthält eine systematische Behandlung der Physik in einfachen und mit verhältnismäßig wenig Hilfsmitteln ausführbaren Experimenten. Die Darstellung der Versuche ist so eingerichtet, daß der Experimentierende stets in der Lage ist, das der Beobachtung zugrunde liegende Gesetz selbst zu finden. Der erste Teil enthält „Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Körper", „Akustik" und „Wärme" und als Einleitung „Werkstattarbeiten". Der zweite Teil enthält „Optik" und „Elektrizität" und als Einleitung „Schreibtischarbeiten". Das Buch eignet sich für jeden, der für Physik Interesse hat, sowohl als Leitfaden für den ersten Laboratoriumsunterricht, wie zum selbständigen experimentellen Forschen.

BOLTZMANN, L., Populäre Schriften. VIII, 440 S. 1905. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Physikalische Zeitschrift. Daß die Lektüre des Werkes jedem Leser unserer Zeitschrift genußreiche Stunden bereiten wird, bedarf wohl kaum der Versicherung. Vorträge über grundlegende Fragen der exakten Wissenschaften, Gedächtnisreden auf Kirchhoff, Stefan, Loschmidt, Erörterungen über philosophische Gegenstände und last not least die Reise eines deutschen Professors ins Eldorado voll köstlichen Humors, Ernst und Scherz in geistvollem Geplauder vermengend, das alles zieht an dem Leser vorüber, auch Überraschungen harren desselben, die aber hier nicht verraten werden sollen. Muß der Referent jetzt noch versichern, daß die populären Schriften Boltzmanns auch in den Händen der übrigen Leser sein sollten?

ERDMANN-KÖNIG's Grundriß der allgemeinen Warenkunde unter Berücksichtigung der Technologie und Mikroskopie. Für Handelsschulen, Handelsakademien und Handelshochschulen, gewerbliche Lehranstalten, zur Vorbildung für Lehramtskandidaten und zur Weiterbildung für Kaufleute und Techniker in praktischen Betrieben. In 12. bis 14. Auflage bearbeitet von weil. Schulrat Prof. Eduard Hanausek. 15. Auflage, vollständig neubearbeitet von Ing. Ernst Remenovsky, Assistent und Supplent der Wiener Handelsakademie. XXXII, 954 S. mit 565 Abbild. und 14 Taf. 1915. M. 20.—, geb. M. 22.—, Ausgabe in 2 Bände geb. M. 23.—.

Chemiker-Zeitung: Ein Buch, daß schon in 14. Auflage erscheint, empfiehlt sich selbst, da es mit der Geschichte des behandelten Wissenszweiges verwachsen, sich offenbar in jeder neuen Auflage den geänderten Anforderungen anpassen mußte, wenn stets wieder Neuauflagen möglich sein sollten!

HOPPE, FRITZ, Die Elektrizitätswerkbetriebe im Lichte der Statistik. 2., vollständig umgearb. u. erweiterte Aufl. des Buches: **Was lehren die Statistiken der Elektrizitätswerke für das Projektieren und die Betriebsbuchführung von elektrischen Zentralen?** Nach den neuesten Statistiken bearbeitet. VIII, 321 S. mit 116 graph. Darst. und 200 Tab. 1908. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die sämtlichen sich in den Statistiken befindlichen Daten, welche zum Projektieren von elektrischen Stromerzeugungs- und Stromverteilungsanlagen wichtig sind, und welche einen Anhalt für Aufstellung von Betriebskosten- und Rentabilitätsberechnungen geben können, übersichtlich zusammenzustellen, ferner aber zu zeigen, was die Statistiken für den Betrieb, speziell für Betriebsführung und Betriebskontrolle lehren.

Metzger & Wittig, Leipzig.

P. Rosen, Entr. of Rad., Ph. R. 46, 555 (1934)

$$do\,dt\,K_\nu \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu$$

$$= J\, do\, dt$$

$$do\,dt \int L_\nu \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu$$

$$= H\, do\, dt$$

$$L_\nu = \nu^2 f(K_\nu/\nu^2)$$

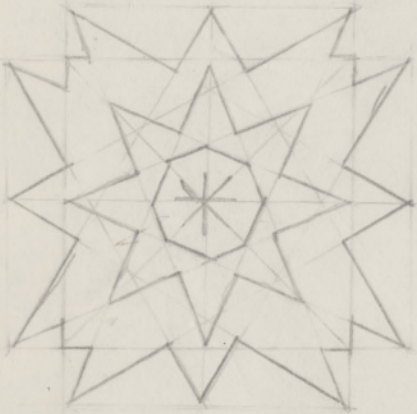
$$dS = -k\left[N \ln N - [N]\ln[N]\right]\frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3}$$

falls $N(x, p)$ unabhängig von x ist, also $\frac{N\,dp_x\,dp_y\,dp_z}{h^3}$ Photonen im Konf.

also $H = -k\left([N]\cos\vartheta\,\frac{dp_x}{h^3}\right.$

$$N = \frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}$$

$$H = -\frac{k}{c^2}\int\left[\frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}\ln\left(\frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}\right) - \frac{h\nu^3}{c^2}\ln\left(\frac{c^2}{h\nu^3}\right)\right]\cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu$$



$$\mathcal{L}_\nu = \frac{k\nu^2}{c^2}\left[(1+x)\ln(1+x) - x\ln x\right], \quad x = \frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}$$

$$\frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3} = x \gg 1 \qquad \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2}\frac{1}{x^2} + \frac{1}{8}\frac{1}{x^3} - \frac{1}{4}\frac{1}{x^4} + \cdots$$

$$1+x = x\left(1+\frac{1}{x}\right), \quad \ln(1+x) = \ln x + \ln\left(1+\frac{1}{x}\right),$$

$$[\;] = \ln x + \ln\left(1+\frac{1}{x}\right) + \cancel{x\ln x} + x\ln\left(1+\frac{1}{x}\right) - \cancel{x\ln x} \simeq \ln x + \frac{1}{x} + 1 - \frac{1}{2}\frac{1}{x} = 1 + \ln x + \frac{1}{2}\frac{1}{x}$$

$$\mathcal{L}_\nu = \frac{k\nu^2}{c^2} + \frac{k\nu^2}{c^2}\left(\ln\frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3} + \cancel{\frac{1}{2}\frac{h\nu^3}{c^2 K_\nu}}\right), \quad \nu\lambda = c, \; \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}, \; \frac{\nu^2}{c^2} = \frac{1}{\lambda^2}, \; \frac{c}{\nu} = \lambda, \; \frac{c^2}{\nu^3} = \frac{\lambda^3}{c}$$

$$\mathcal{L}_\nu = \frac{k}{\lambda^2}\left(1 + \ln\frac{\lambda^3 K_\nu}{hc}\right)$$

3-9243

$\cancel{\psi(r,t) = \int \bar{u}(r)\, \psi(r,t)\, dr}$ Lopiff p. 340

$$\psi(r,t) = \sum_k a_k(t)\, u_k(r)$$

$$\psi^*(r,t) = \sum_k a_k^*(t)\, \bar{u}_k(r)$$

$$a_k(t) = \int \bar{u}_k(r)\, \psi(r,t)\, dr, \quad a_k^* = \int u\, \psi^*$$

$[\psi(r), \psi^* r'] = \delta(r - r')$ / умнож. без

$\bar{u}_k(r)\, u_l(r')$ integr over r и r'

$$[a_k(t), a_l^*(t)] = \iint \bar{u}_k(r)\, u_l(r')\, \delta(r - r')\, dr\, dr'$$

$$= \delta_{kl}$$

always a_k^* и a_l^* commute

$$N = \sum_k N_k, \quad N_k = a_k^* a_k$$

to find representation N и N_k diagonal

we write $a_k = \frac{q_k + i p_k}{\sqrt{2}}$, $a_k^* = \frac{q_k - i p_k}{\sqrt{2}}$

$$q_k = \frac{a_k + a_k^*}{\sqrt{2}}, \quad p_k = -i\,\frac{a_k - a_k^*}{\sqrt{2}}$$

$$[q_k, q_l] = [p_k, p_l] = 0, \quad [q_k, p_l] = i\delta_{kl}$$

$$N_k = \frac{1}{2}(p_k^2 + q_k^2) - \frac{1}{2}$$

$\frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}Kx^2$ Energy matrix has the

$$[x, p] = i\hbar$$

eigenvalues $(n + \frac{1}{2})\hbar\left(\frac{K}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$

$x = q_k, \; p = p_k$

$$(q_k)_{n_k, n_k+1} = (q_k)_{n_k+1, n_k} = \sqrt{\frac{n+1}{2}}$$

$$(p_k)_{n_k, n_k+1} = -(p_k)_{n_k+1, n_k} = -i\sqrt{\frac{n+1}{2}}$$

$$(a_k)_{n_k, n_k+1} = (a_k^*)_{n_k+1, n_k} = (n_k+1)^{\frac{1}{2}}$$

P. Rosen, Entropy of Rad., P.R. 91, 555 (1953)

$d\sigma\, dt \int K_\nu \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu = \mathcal{F}\, d\sigma\, dt$ Energie

$d\sigma\, dt \int \mathcal{L}_\nu \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu = H\, d\sigma\, dt$ Entropie

$\mathcal{L}_\nu = \nu^2 f\left(\frac{K_\nu}{\nu^3}\right)$

N number of photons in h^3

$d\mathcal{S} = -k\left[N\ln N - (N+1)\ln(N+1)\right] \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z\, dV}{h^3}$, $dV = d\sigma\, c \cos\vartheta\, dt$

$H = -k\left[\quad " \quad\right] c \cos \frac{\mathcal{L}_\nu\, dp_x\, dp_y\, dp_z}{h^3}$, $d\mathcal{S} = H\, d\sigma\, dt$

$N = \frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}$, $H = -\frac{k}{c^2}\left[\quad " \quad\right] \nu^2 \cos\vartheta\, d\Omega\, d\nu$

Hadnelore, Entr. of Rad. P.R. 98, 557 (1955)

$\mathcal{L}_\nu = \frac{k\nu^2}{c^2}\left[(1+x)\ln(1+x) - x\ln x\right]$, $x = \frac{c^2 K_\nu}{h\nu^3}$, (1)

$\mathcal{L}_\nu = \left(\frac{\nu^2}{c^2}\right) \mathcal{F}\left(\frac{c^2 K_\nu}{\nu^3}\right)$, (2) Resonator $U = \left(\frac{c^2}{\nu^2}\right) K_\nu$, $\mathcal{S} = \left(\frac{c^2}{\nu^3}\right) \mathcal{L}_\nu$, (3), $\mathcal{S} = \mathcal{F}\left(\frac{U}{\nu}\right)$, (4)

$\mathcal{S} = k\left[\left(1 + \frac{U}{h\nu}\right)\ln\left(1 + \frac{U}{h\nu}\right) - \frac{U}{h\nu}\ln\frac{U}{h\nu}\right]$, (5), $\mathcal{L}_\nu = \frac{\nu^2}{c_2}\mathcal{S}$

$\frac{\partial \mathcal{L}_\nu}{\partial K_\nu} = \frac{1}{T}$, (6), $K_\nu = \frac{h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$ (7), solve for $\frac{1}{T}$, insert in (6) and integrate

Otto Stern. Überreicht vom Verfasser.

Die Entropie fester Lösungen.

Von

Otto Stern.

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik.

Vierte Folge. Band 49.

1916.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

Rev. IX. 1915.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes. *I. Teil.* XII, 139 Seiten mit vielen Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1891. *II. Teil.* VIII, 166 Seiten mit Figuren im Text und zwei Tabellen. 1893. 2. unveränderter Abdruck 1908. je M. 5.—, geb. M. 6.—.

Nur ein Boltzmann konnte den oft unentwirrbar komplizierten Plan des Maxwellschen Lehrgebäudes bis in alle Details so verstehen, um ihn mit dieser Klarheit bloßzulegen. Aus den einfachsten Annahmen — den Gesetzen der cyklischen Bewegungen und der Lagrangeschen Gleichung — entwickeln sich die weittragendsten Schlüsse mit einer Klarheit und Eleganz, die neben der vollendeten wissenschaftlichen Befriedigung auch einen hervorragenden ästhetischen Genuß bietet.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Gastheorie. *I. Teil.* Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden. IV, 200 Seiten. 2. unveränderter Abdruck 1910. M. 6.—, geb. M. 7.—. *II. Teil.* Über die van der Waalssche Theorie, die Gase mit mehratomigen Molekülen und die Dissoziation. X, 265 Seiten. 2. unveränderter Abdruck. 1912. M. 7.—, geb. M. 8.—.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über die Prinzipe der Mechanik. *I. Teil:* Enthaltend die Prinzipe, bei denen nicht Ausdrücke nach der Zeit integriert werden, welche Variationen der Koordinaten oder ihrer Ableitungen nach der Zeit enthalten. X, 241 S. mit 16 Figuren. 2. unveränderter Abdruck. 1910. M. 6.—, geb. M. 7.—. *II. Teil:* Enthaltend die Wirkungsprinzipe, die Lagrangeschen Gleichungen und deren Anwendungen. X, 336 S. mit 10 Figuren. 1904. M. 9.—, geb. M. 10.—.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. 4., völlig umgearbeitete Auflage. XII, 123 S. mit 75 Figuren. 1912. M. 2.80, geb. M. 3.50.

Chemiker-Zeitung: Die Erfahrungen, welche der Verfasser sowohl beim Glasblasen wie beim Unterricht gesammelt hat, haben ihn auf den fruchtbaren Gedanken gebracht, die Anleitung zum Glasblasen in die Form eines systematischen, aus fünf Übungsstufen bestehenden Unterrichtskursus zu bringen, welcher alle im Laboratorium gewöhnlich zur Anwendung kommenden Glasbläserarbeiten berücksichtigt . . . Die Darstellung ist knapp und überaus klar und läßt überall erkennen, daß der Verfasser, welcher es in seiner Wissenschaft zu hohem Ansehen gebracht hat, auch in der Kunst des Glasblasens Meister ist.

ELBS, KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfaßliche Darlegung ihrer Wirkungsweise, Leistung u. Behandlung. 4. Aufl. 48 S. mit 3 Fig. 1908. M. 1.—.

Das Schriftchen gibt eine äußerst klare und gemeinverständliche Erklärung des Prinzips der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benutzung. Es wendet sich nicht nur an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physiologen, Gymnasial- und Mittelschullehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis oft schlimme Erfahrungen mit Akkumulatoren machen.

HELMHOLTZ, H. v., Wissenschaftliche Abhandlungen. 3 Bände. Mit 2 Porträts und 8 lithographischen Tafeln, in Leinen gebunden unbeschnitten M. 58.—. (I. Band VIII, 938 Seiten. 1882. M. 20.—. II. Band VIII, 1021 Seiten. 1883. M. 20.—. III. Band XXXIX, 655 Seiten. 1895. M. 18.—.)

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Helmholtz sind von beträchtlichem Einfluß auf den Entwicklungsgang der theoretischen Physik unserer Zeit gewesen. Durch die Vereinigung der seinerzeit als Einzeldrucke oder in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften erschienenen Arbeiten in gleichmäßigem modernen Wiederabdruck werden dieselben der wissenschaftlichen Welt bequem zugänglich gemacht.

HERTZ, H., Gesammelte Werke. Band I. Schriften vermischten Inhalts. XXIX, 368 Seiten mit 35 Figuren, 1 Tafel. Einleitung von Ph. Lenard und Porträt des Verf. 1895. Preis M. 12.—. Band II. Untersuchungen über die Ausbreitung der elektr. Kraft. 3. Aufl. 1914. VIII, 296 S. m. 40 Fig. M. 6.—. Band III. Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhange dargestellt. Mit einem Vorwort von H. v. Helmholtz. 2. Aufl. XXIX, 312 Seiten. 1910. M. 12.—. In Halbfr. geb. jeder Band M. 1.50. mehr.

Das Lebenswerk des früh dahingegangenen Gelehrten liegt in den vorstehenden drei Bänden abgeschlossen vor. Je mehr man sich in die geistvollen und klaren Darstellungen versenkt, um so mehr bedauert man, daß der Tod seinem Wirken ein so kurzes Ziel gesteckt hat.

PLANCK, MAX, Neue Bahnen der physikalischen Erkenntnis. Rede, gehalten beim Antritt des Rektorats der Friedrich-Wilhelm-Universität Berlin am 15. Oktober 1913. 28 Seiten. 1913. M. 1.—.

2. *Die Entropie fester Lösungen;* *von Otto Stern.*

Einleitung.

Die Frage, ob die Entropie von Lösungen dem Nernstschen Theorem gehorcht und bei abnehmender Temperatur gegen Null konvergiert, ist sehr umstritten. Nernst u. a.[1]) bejahen sie, Einstein und Planck[2]) verneinen sie. Nach der Ansicht der letzten beiden Forscher ist beim absoluten Nullpunkt die Entropie S_0 eines aus h Komponenten bestehenden Gemisches pro Mol gleich

$$R \sum_{i}^{1,h} x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

(R Gaskonstante, x_i Molenbruch der i-ten Komponente). Die Entropie S des Gemisches bei der Temperatur T würde demnach

$$S = S_0 + \int_0^T \frac{c}{T}\, dT$$

sein (c spezifische Wärme des Gemisches). Nach Nernst dagegen ist $S_0 = 0$, also

$$S = \int_0^T \frac{c}{T}\, dT.$$

Wir wollen zunächst die Schwierigkeiten, die diese Annahme mit sich bringt, darlegen und die zugunsten der Planck-Einsteinschen Auffassung sprechenden Gründe kurz erörtern. Am einfachsten gestaltet sich die Diskussion für den Fall eines Gemisches aus chemisch sehr ähnlichen Komponenten. Für ein solches gilt erfahrungsgemäß der Satz, daß der Partialdampfdruck einer jeden Komponente proportional ihrem

1) W. Nernst, Sitzber. d. Kgl. Preuß. Akad. d. Wiss. 1913 (972); W. H. Keesom, Phys. Zeitschr. **14.** p. 665. 1913.

2) M. Planck, Thermodynamik. 4. Aufl. p. 279 ff. 1913; A. Einstein, Zweiter Brüsseler Solvaykongreß 1913.

Molenbruch ist. Um diesen Satz molekulartheoretisch zu verstehen, bedienen wir uns eines von Hrn. Einstein mehrfach angewandten Kunstgriffes, nämlich der Methode der gekennzeichneten Moleküle. Wir betrachten eine chemisch einheitliche kondensierte Phase (Flüssigkeit oder festen Stoff) im Gleichgewicht mit der dampfförmigen Phase und denken uns nun einen bestimmten Bruchteil der Moleküle, ohne ihre Eigenschaften sonst im geringsten zu verändern, irgendwie gekennzeichnet, z. B., grobsinnlich gesprochen, rot gefärbt. Dann ist es klar, daß im Gleichgewicht der Prozentsatz der roten Moleküle in der kondensierten und in der dampfförmigen Phase gleich sein wird, d. h. das obige Partialdampfdruckgesetz ist in diesem Falle, der den idealen Grenzfall eines Gemisches aus chemisch sehr ähnlichen Komponenten darstellt, erfüllt. Die Entropiezunahme, die beim isothermen Mischen der beiden Komponenten stattfindet, können wir mit Hilfe des Partialdampfdruckgesetzes leicht berechnen, indem wir die Mischung reversibel durch isotherme Destillation vornehmen.[1]) Da die Mischungswärme in diesem Fall gleich Null ist, ergibt sich die Entropieänderung zu

$$R \sum_{i}^{1,2} x_i \ln \frac{1}{x_i},$$

falls wir die Gültigkeit der idealen Gasgesetze für den Dampf voraussetzen. Diese Voraussetzung bleibt aber, da es sich um gesättigte Dämpfe handelt, bis zu den tiefsten Temperaturen herab gültig, und ebenso ist nicht einzusehen, weshalb die Überlegung mit den gekennzeichneten Molekülen, bei der ja von Temperatur gar nicht die Rede war, bei tiefen Temperaturen versagen sollte. Wir müssen daher annehmen, daß die Entropiezunahme beim Mischen der roten und der ungefärbten Moleküle auch für $T = 0$ gleich

$$R \sum_{i}^{1,h} x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

bleibt. Doch brauchen wir uns nicht auf diesen idealen Grenzfall zu beschränken. Das systematische Glied

$$R \sum_{i}^{1,h} x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

1) Vgl. z. B. O. Sackur, Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik.

ist ja bei genügend hohen Temperaturen sicher auch in dem Ausdruck für die Entropie eines Gemisches von chemisch sehr verschiedenen Stoffen enthalten. Wäre nun nach Nernst $S_0 = 0$, so müßte dieses Glied durch die Integration über c/T entstehen. Das ist aber ausgeschlossen, falls man annimmt, daß die spezifische Wärme c eines Mischkristalls als Summe der spezifischen Wärmen seiner Eigenschwingungen nach der Planck-Einsteinschen Formel berechnet werden kann. Weshalb diese Überlegungen, die mir lange Zeit die stärksten Gründe gegen die Allgemeingültigkeit des Nernstschen Theorems zu sein schienen, doch in die Irre führen, und wie man auf wohl einwandfreie Weise die Entropie einer festen Lösung für beliebige Temperaturen bis zum absoluten Nullpunkt herab berechnen kann, soll im folgenden gezeigt werden.

Berechnung der Entropie einer festen Lösung.

Wir betrachten einen Mischkristall, eine feste Lösung, die aus $(1-x)$ Molen $= (1-x)N$ Molekülen des Stoffes A und aus x Molen $= xN$ Molekülen des Stoffes B besteht. Wir wollen die Stoffe im folgenden als einatomig voraussetzen; doch geschieht dies nur, um Weitschweifigkeiten zu vermeiden, da unsere Überlegungen, wie sich zeigen wird, ebenso für Moleküle gelten. Wir nehmen ferner an, daß die Atome im Mischkristall an raumgitterartig angeordnete Gleichgewichtslagen gebunden sind, und daß alle Atome ihre Plätze miteinander tauschen können, wozu prinzipiell jede noch so langsame Diffusion genügt. Die Entropie einer solchen Lösung könnte man bei hohen Temperaturen, im Gültigkeitsgebiete der klassischen Molekulartheorie, etwa folgendermaßen berechnen. Wir denken uns eine sehr große Zahl, z. B. ebenfalls N, von Exemplaren unseres Mischkristalls im Gleichgewicht mit einem großen Wärmebade. Dann werden in einem bestimmten Moment alle möglichen Zustände, die der Mischkristall überhaupt annehmen kann, unter diesen N Exemplaren vertreten sein, z. B. auch solche Zustände, die völliger Entmischung entsprechen. Als die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Zustandes bezeichnen wir seine prozentische Häufigkeit, d. h. die Zahl der in ihm befindlichen Exemplare, dividiert durch N. Wir hätten die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes übrigens auch auf solche Weise definieren können,

daß wir *einen* Mischkristall sehr lange Zeit hindurch beobachten und angeben, welchen Bruchteil dieser Zeit sich der Kristall in dem betreffenden Zustande aufhält. Die räumlich oder zeitlich definierte Wahrscheinlichkeit eines Zustandes hängt nun, wie die statistische Mechanik lehrt, nur von seiner Energie ε ab; sie ist bekanntlich proportional

$$e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \left(k = \frac{R}{N}\right).$$

Die Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Zustände sind also bekannt, wenn ihre Energiedifferenzen gegeben sind, und die Entropie des Mischkristalls läßt sich dann nach den Regeln der statistischen Mechanik leicht aus diesen Wahrscheinlichkeiten berechnen. Leider versagt diese Methode aus bisher noch unbekannten Gründen bei tiefen Temperaturen, und die dann an ihre Stelle tretende Quantentheorie ermöglicht es zur Zeit noch nicht, das vorliegende Problem in einwandfreier Weise zu behandeln.

Aus dieser Schwierigkeit hilft uns im vorliegenden Falle eine von der üblichen abweichende Definition des Zustandes. Bei der üblichen, auch den obigen Ausführungen zugrunde liegenden, Zustandsdefinition wird ein bestimmter Zustand des Mischkristalls durch die Angabe der Lagen und Geschwindigkeiten sämtlicher Atome innerhalb bestimmter, sehr kleiner Grenzen charakterisiert. Das ist nun eine für unsere Zwecke viel zu eingehende Zustandsdefinition. Nehmen wir nämlich an, daß die Atome des Mischkristalls Schwingungen um raumgitterartig angeordnete Gleichgewichtslagen ausführen, so interessiert uns bei unserem Problem der Mischung hauptsächlich die Art der Verteilung der Atome A und B über diese Gleichgewichtslagen. Wir wollen daher festsetzen, daß ein bestimmter Zustand des Kristalls durch die Angabe dieser Verteilung vollständig definiert ist, wobei natürlich die Lagen und Geschwindigkeiten der einzelnen Atome in weiten Grenzen beliebig sind. Ferner wollen wir noch alle Zustände, die dadurch ineinander übergeführt werden können, daß Atome gleicher Art die Plätze tauschen, als identisch ansehen. Schließlich wird es im allgemeinen die Symmetrie des Kristalls mit sich bringen, daß immer je r dieser Zustände durch Drehung ineinander übergeführt werden

können (die Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung des Kristalls würde eine minimale Korrektur bedingen). Auch solche Zustände betrachten wir als identisch. Nach diesen Festsetzungen ist die Zahl Z der möglichen Zustände des Mischkristalls gleich

$$\frac{N!}{(1-x)\,N!\,x\,N!} \cdot \frac{1}{r},$$

nämlich gleich der Zahl der verschiedenen Arten, auf die man die Atome über die N Gleichgewichtslagen des Raumgitters des Mischkristalls, dessen äußere Form als konstant angenommen wird, verteilen kann, dividiert durch r. Jeden dieser Zustände können wir nun — und das ist der Grund, weshalb wir den Zustand auf diese besondere Art und Weise definierten — als eine bestimmte chemische Verbindung der $(1-x)\,N$ Atome des Stoffes A und der $x\,N$ Atome des Stoffes B zu dem großen Molekül des Mischkristalls ansehen. Die neueren Untersuchungen über die Konstitution der Kristalle lassen keinen Zweifel zu, daß diese Auffassung durchaus dem Wesen der Sache entspricht. Es sind also die Z Zustände unseres Mischkristalls die Z Isomeren der chemischen Verbindung, von welcher der Mischkristall ein Molekül ist. Die Aufgabe, die Wahrscheinlichkeiten aller möglichen Zustände und die Entropie der Lösung zu berechnen, ist nunmehr, durch die besondere Art, das Problem zu formulieren, eine einfache Aufgabe aus der chemischen Gleichgewichtslehre geworden, die für beliebige Temperaturen rein thermodynamisch gelöst werden kann.

Die Ausführung gestaltet sich etwa folgendermaßen. Wir wählen als Wärmebad ein ideales Gas, in dem die N Exemplare des Mischkristalls, dem Einfluß der Schwerkraft entzogen, suspendiert sind. Das Volumen V des Gefäßes, in dem das ganze System enthalten ist, sei so groß, daß der durch die Brownsche Bewegung der Mischkristalle verursachte Druck auf die Wand des Gefäßes den idealen Gasgesetzen gehorcht. Wir bezeichnen mit n_i die Zahl der Mischkristalle im i-ten Zustande oder, mit anderen Worten, die Zahl der Moleküle des i-ten Isomeren im chemischen Gleichgewicht, mit

$$\xi_i = \frac{n_i}{N}$$

den Molenbruch des i-ten Isomeren. Das Isomere 1 entspreche dem ungemischten Zustande, den wir durch eine bestimmte

Form der Grenzfläche zwischen den reinen Komponenten charakterisiert annehmen. Wir denken uns nun an dem Gefäß Z halbdurchlässige Wände angebracht, deren jede für je ein Isomeres und das als Wärmebad dienende ideale Gas durchlässig ist und an ein durch einen Stempel verschlossenes Gefäß grenzt, welches das betreffende Isomere in der Gleichgewichtskonzentration enthält. Wir ziehen jetzt den Stempel des Ansatzgefäßes mit dem Isomeren i reversibel um das Volumen V heraus und stoßen gleichzeitig den Stempel des Ansatzgefäßes mit dem Isomeren 1 reversibel so weit hinein, daß n_i Moleküle aus dem Zustand 1 in den Zustand i überführt werden. Die hierbei aufgenommene Wärmemenge ist $n_i(\varepsilon_i - \varepsilon_1)$, falls ε_i die Energie des Mischkristalls im Zustande i bedeutet. Die durch den Prozeß bewirkte Entropiezunahme ist also

$$dS = \frac{n_i(\varepsilon_i - \varepsilon_1)}{T}.$$

Andererseits ist dS gleich der Entropiedifferenz zwischen den entstandenen und verschwundenen Stoffen, d. h. es ist

$$dS = \xi_i\left(R\ln\frac{V}{\xi_i} + 3R\ln T + S_0{}^i - R\ln\frac{V}{\xi_1} - 3R\ln T - S_0{}^1\right) + n_i(\sigma_i - \sigma_1).$$

Hierin stellt die erste Klammer den von der fortschreitenden und drehenden Brownschen Bewegung der Kristalle herrührenden Anteil der Entropie dar, wie ihn die Gastheorie liefert, wobei S_0 die sog. Entropiekonstante ist, während σ die Entropie der Atombewegungen im Kristall bedeutet, also das, was man gewöhnlich als die Entropie des Kristalls bezeichnet. Nun können wir alle $S_0{}^i$ als gleich ansehen, da S_0 in universeller Weise von der Masse und den Trägheitsmomenten des Kristalls abhängt.[1]) Die Massen sind aber für alle Isomeren gleich, und die geringen Verschiedenheiten der Trägheitsmomente können wir als für unser Problem unwesentlich vernachlässigen, da sie nur für die von der Brownschen Rotationsbewegung der Kristalle herrührenden Entropiedifferenzen maßgebend sind. Aus dem gleichen Grunde können wir auch

1) Vgl. O. Sackur, Ann. d. Phys. **40**. p. 67. 1913; H. Tetode, Ann. d. Phys. **38**. p. 414; **39**. p. 255. 1912; O. Stern, Phys. Zeitschr. **14**. p. 629. 1913.

die bei außerordentlich tiefen Temperaturen auftretenden Quantenabweichungen dieser enorm großen Moleküle vernachlässigen. Somit wird

$$dS = \frac{n_i(\varepsilon_i - \varepsilon_1)}{T} = n_i k \ln\frac{\xi_1}{\xi_i} + n_i(\sigma_i - \sigma_1).$$

Bezeichnen wir mit $f_i = \varepsilon_i - \sigma_i T$ die freie Energie eines Isomerenmoleküls, d. h. eines Mischkristalls in einem bestimmten Zustande, so haben wir:

$$k\ln\frac{n_1}{n_i} = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_1}{T} - (\sigma_i - \sigma_1) = \frac{f_1 - f_i}{T}.$$

Also ist

$$n_i = \text{konst.}\, e^{-\frac{f_i}{kT}}. \tag{1}$$

Wir haben somit die Wahrscheinlichkeit $w_i = n_i/N = \xi_i$ des i-ten Zustandes berechnet. Wir hätten dieses Resultat für *hohe* Temperaturen auch mit Hilfe der klassischen Molekulartheorie ableiten können; aber die hier benutzte Methode hat den Vorzug, daß sie ein für *beliebige* Temperaturen streng gültiges Resultat liefert. Führen wir nun den oben beschriebenen Prozeß mit jedem der Isomere 2 bis Z, also $(Z-1)$mal aus und trennen auch von dem das Isomere 1 enthaltenden Gefäß das Volumen V ab, so erhalten wir von jedem Isomeren n_i Moleküle im Volumen V. Die dadurch bewirkte Entropiezunahme ist gleich

$$\sum_i^{1,Z} n_i\left(k\ln\frac{1}{\xi_i} + \sigma_i\right) - \sum_i^{1,Z} n_i\left(k\ln\frac{1}{\xi_1} + \sigma_1\right).$$

Indem wir schließlich alle Isomeren in demselben Volumen V vereinigen, wobei keine Entropieänderung auftritt, haben wir

$$\sum_i^{1,Z} n_i = N$$

Mischkristalle aus dem ungemischten in den gemischten Zustand übergeführt. Dabei waren aber die N Mischkristalle 1 in dem ihrer Gleichgewichtskonzentration ξ_1/V entsprechenden Volumen V/ξ_1 enthalten. Verwandle ich also bei gleichbleibendem Volumen N Mischkristalle, deren jeder die beiden Komponenten A und B in reinem Zustande enthält, in N Mischkristalle, deren jeder die feste Lösung der beiden Komponenten A und B darstellt, so ist die Entropiezunahme um $R\ln 1/\xi_1$ größer, also gleich:

$$R \ln \frac{1}{\xi_1} + \sum_i^{1,Z} n_i \left(k \ln \frac{1}{\xi_i} + \sigma_i\right) - \sum_i^{1,Z} n_i \left(k \ln \frac{1}{\xi_1} + \sigma_1\right)$$

$$= R \ln \frac{1}{\xi_1} + \sum_i^{1,Z} n_i \left(k \ln \frac{1}{\xi_i} + \sigma_i\right) - N \left(k \ln \frac{1}{\xi_1} + \sigma_1\right)$$

$$= \sum_i^{1,Z} n_i \left(k \ln \frac{1}{\xi_i} + \sigma_i\right) - N \sigma_1 .$$

Andererseits ist diese Entropiezunahme, wenn ich mit σ^* die Entropie der festen Lösung bezeichne, gleich $N \sigma^* - N \sigma_1$. Daher ist

$$\sigma^* = \sum_i^{1,Z} \frac{n_i}{N} \left(k \ln \frac{1}{\xi_i} + \sigma_i\right) = \frac{\sum_i^{1,Z} n_i \sigma_i}{N} + \sum_i^{1,Z} \xi_i k \ln \frac{1}{\xi_i} = \bar{\sigma} + k \sum_i^{1,Z} \xi_i \ln \frac{1}{\xi_i},$$

falls wir mit $\bar{\sigma} = \frac{\sum_i^{1,Z} n_i \sigma_i}{N}$ eine mittlere Entropie der Isomeren bezeichnen. In analoger Weise soll im folgenden für jede Größe g ihr Wert für die Lösung mit g^*, für das i-te Isomere mit g_i und ihr durch die Gleichung $\frac{\sum_i^{1,Z} n_i g_i}{N} = \bar{g}$ definierter Mittelwert mit $\bar{g}$ bezeichnet werden. Setzen wir für n_i den oben berechneten Wert konst. $e^{-\frac{f_i}{kT}}$ ein, so wird

$$\bar{g} = \sum_i^{1,Z} \xi_i g_i = \sum_i^{1,Z} \frac{n_i}{N} g_i = \frac{\sum_i^{1,Z} g_i e^{-\frac{f_i}{kT}}}{\sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}},$$

und für die Entropie σ^*, die Energie ε^*, die freie Energie f^* und die spezifische Wärme c^* der Lösung ergeben sich folgende Werte:

$$(2) \quad \begin{cases} \sigma^* = \bar{\sigma} + \sum_i^{1,Z} \xi_i \ln \frac{1}{\xi_i} = \bar{\sigma} + k \sum_i^{1,Z} \xi_i \ln \frac{\sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}}{e^{-\frac{f_i}{kT}}} \\ = \bar{\sigma} + k \sum_i^{1,Z} \xi_i \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}} + k \sum_i^{1,Z} \xi_i \frac{f_i}{kT} \\ = \bar{\sigma} + k \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}} + \frac{\bar{f}}{kT} = \frac{\bar{\varepsilon}}{T} + k \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}. \end{cases}$$

$$(3) \quad \varepsilon^* = \bar{\varepsilon} = \frac{\sum_i^{1,Z} \varepsilon_i e^{-\frac{f_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{f_i}{kT}}}.$$

$$(4) \quad f^* = \varepsilon^* - \sigma^* T = -kT \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}.$$

$$(5) \quad \begin{cases} c^* = \frac{d\varepsilon^*}{dT} = \frac{d \sum_i^{1,Z} \varepsilon_i \xi_i}{dT} = \sum_i^{1,Z} \xi_i \frac{d\varepsilon_i}{dT} + \sum_i^{1,Z} \varepsilon_i \frac{d\xi_i}{dT} = \sum_i^{1,Z} c_i \xi_i \\ \qquad + \sum_i^{1,Z} \varepsilon_i \frac{d}{dT} \left(\frac{e^{-\frac{f_i}{kT}}}{\sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}} \right) \\ = \bar{c} + \frac{1}{kT^2} (\overline{\varepsilon_i^2} - \bar{\varepsilon}_i^2). \end{cases}$$

Damit ist unsere Aufgabe gelöst. Wir können vermittelst der obigen Formeln Entropie und Energie der Lösung berechnen, wenn uns diese Größen für jedes Isomere, das einen möglichen Zustand der Lösung darstellt, gegeben sind. Am einfachsten ist, wie man sieht, der Ausdruck für f^*, den wir daher meist der Diskussion zugrunde legen werden. Ferner werden wir im folgenden, falls eine Spezialisierung nötig ist, annehmen, daß man den temperaturabhängigen Anteil von f_i mit Hilfe der Planckschen Formel durch eine Summe über die $3N$ Eigenschwingungen des betreffenden Isomeren darstellen kann.

Grenzwerte für hohe Temperaturen.

Wir wollen zunächst zeigen, daß unsere Theorie für hohe Temperaturen die bekannten Grenzgesetze für verdünnte Lösungen und für Gemische chemisch ähnlicher Stoffe liefert. Im letzteren Falle kann man annehmen, daß sich alle f_i nur um kleine Beträge δ voneinander unterscheiden. Wir setzen $f_i = \bar{f} + \delta_i$. Dann wird

$$f^* = -kT \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{\bar{f} + \delta_i}{kT}} = -kT \ln \left(e^{-\frac{\bar{f}}{kT}} \cdot \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{\delta_i}{kT}} \right)$$

$$= \bar{f} - kT \ln \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{\delta_i}{kT}} = \bar{f} - kT \ln Z,$$

da mit wachsendem T der Ausdruck δ_i / kT gegen Null, $e^{-\frac{\delta_i}{kT}}$ also gegen den Wert Eins konvergiert. Nun ist

$$Z = \frac{N!}{(1-x)N!\,x\,N!}\,\frac{1}{r},$$

also wird bei Anwendung der Stirlingschen Approximation und Vernachlässigung von $\ln r$

$$\ln Z = -(1-x)\,N \ln(1-x) - x\,N \ln x$$

und

$$k\,T \ln Z = R\,T\left[(1-x)\ln\frac{1}{1-x} + x \ln\frac{1}{x}\right],$$

in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Theorie. Für den Grenzfall der gekennzeichneten Moleküle sind alle f_i gleich, und die Entropieänderung beim Mischen ergibt sich wie in der Einleitung für *alle* Temperaturen zu

$$R\sum_i^{1,2} x_i \ln\frac{1}{x_i}.$$

Auch für den Fall, daß die eine Komponente, z. B. B, nur in geringer Menge vorhanden ist, kann man durch die üblichen Überlegungen ableiten, daß f_i für die überwiegende Mehrzahl der Isomeren gleich, und zwar gleich $(1-x)\,f_A + x\,f_B'$ ist (f_A freie Energie von reinem A, f_B' von B in der Lösung). Dann wird

$$f^* = (1-x)\,f_A + x\,f_B' - k\,T \ln Z = (1-x)\,f_A + x\,f_B' - R\,T\left[(1-x)\ln\frac{1}{1-x} + x\ln\frac{1}{x}\right],$$

wie in der van't Hoffschen Theorie.

Grenzwert für $T = 0$. Nernstsches Theorem und Nullpunktsenergie.

Für die Diskussion der Grenzwerte, denen σ^*, ε^* und f^* für den limes $T = 0$ zustreben, sind zwei wesentlich verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem, ob *ein* Isomeres eine kleinere freie Energie als alle übrigen besitzt (Fall a), oder ob *mehrere* Isomere die gleiche freie Energie, und zwar wiederum eine kleinere als alle übrigen besitzen (Fall b).

Wir behandeln zunächst Fall a. Dabei bezeichnen wir $\lim\limits_{T=0} f_i$ mit f_i^0 und das kleinste f_i^0 mit f_m^0. Man sieht nun leicht ein, daß für $T = 0$ die Wahrscheinlichkeit aller Isomeren gegenüber der des m-ten verschwindet, während dieses die Wahrscheinlichkeit 1 besitzt und allein vorhanden ist. Denn es ist:

$$w_m = \xi_m = \frac{n_m}{\sum\limits_i^{1,Z} n_i} = \frac{e^{-\frac{f_m}{kT}}}{\sum\limits_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}}}.$$

Nun ist aber

$$\lim_{T=0} \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}} = e^{-\frac{f_m^0}{kT}}.$$

Setzen wir nämlich $f_i^0 = f_m^0 + \delta_i^0$, wobei alle δ_i^0 nach Voraussetzung positive und endliche Größen sind und nur $\delta_m^0 = 0$ ist, so wird

$$\lim_{T=0} \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{f_i}{kT}} = e^{-\frac{f_m^0}{kT}} \cdot \sum_i^{1,Z} e^{-\frac{\delta_i^0}{kT}} = e^{-\frac{f_m^0}{kT}},$$

weil für $T = 0$ $\frac{\delta_i^0}{kT} = \infty$ also $e^{-\frac{\delta_i^0}{kT}} = 0$ wird außer für $i = m$, in welchem Falle $\frac{\delta_m^0}{kT} = 0$ also $e^{-\frac{\delta_m^0}{kT}} = 1$ wird. Daher ist

$$\lim_{T=0} w_m = \frac{e^{-\frac{f_m^0}{kT}}}{e^{-\frac{f_m^0}{kT}}} = 1,$$

wie behauptet. Es ist das nichts anderes als die aus der chemischen Gleichgewichtslehre längst bekannte Tatsache, daß beim absoluten Nullpunkt das Gleichgewicht vollständig nach der Seite der Verbindung mit der kleinsten freien Energie verschoben ist. Es sei noch bemerkt, daß dieses Isomere natürlich auch das den ungemischten Zustand repräsentierende, also $m = 1$ sein kann. Aus dem Vorhergehenden folgt für den limes $T = 0$: $\sigma^* = \sigma_m$, $\varepsilon^* = \varepsilon_m$, $f^* = f_m$,

und die Entropiezunahme beim Mischen wird für den absoluten Nullpunkt:

$$\sigma^* - \sigma_1 = \sigma_m - \sigma_1,$$

d. h. gleich der Entropieänderung bei der chemischen Umwandlung eines Moleküls in ein mit ihm isomeres Molekül. Das Nernstsche Theorem gilt also im Falle a für *Lösungen*, falls es für diese Art *chemischer Reaktionen* gilt. Diese Voraussetzungen können wir in unserem Falle wohl unbedenklich machen, denn die in einer früheren Arbeit[1]) von mir ge-

1) Ann. d. Phys. **44.** p. 497. 1914.

äußerten Bedenken gegen die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für chemische Reaktionen bezogen sich nur auf den Fall, daß Atome aus dem Zustande chemischer Bindung in den freien Zustand übergehen, was hier nicht der Fall ist. Es scheint aber überhaupt, als ob die in der erwähnten Arbeit festgestellte Diskrepanz des Nernstschen Theorems mit der Erfahrung durch unerwartete Fehler des Experiments[1]) bedingt ist, so daß wir die Gültigkeit des Nernstschen Theorems jedenfalls für alle Arten chemischer Reaktionen annehmen können. Es sei hierzu auch auf die weiter unten durchgeführte Diskussion über die allgemeine Gültigkeit dieses Satzes hingewiesen. Wir können also setzen: $\sigma^* - \sigma_1 = 0$, d. h. im Falle a gilt das Nernstsche Theorem für Lösungen.

Dies trifft nicht zu für den Fall b. Haben nämlich *mehrere* (etwa Z_0) Isomere die gleiche minimale freie Energie $f_m{}^0$, so kann man in gleicher Weise wie oben zeigen, daß für $\lim T = 0$ jedes von ihnen die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzt, während die Wahrscheinlichkeit aller übrigen gleich Null wird. Es wird dann für $\lim T = 0$:

$$f^* = f_m{}^0 - kT \ln Z_0, \quad \varepsilon^* = \bar{\varepsilon} = \varepsilon_m{}^0, \quad \sigma^* = \sigma_m{}^0 + k \ln Z_0,$$

und die Entropieänderung beim Mischen wird für $T = 0$:

$$\sigma^* - \sigma_1 = \sigma_m{}^0 - \sigma_1 + k \ln Z_0 = k \ln Z_0,$$

d. h. im Falle b gilt das Nernstsche Theorem *nicht* für *Lösungen*, selbst wenn es für *chemische Reaktionen* gilt Seine Gültigkeit hängt also davon ab, ob Fall b möglich ist. Diese Frage wollen wir jetzt näher untersuchen.

Zunächst können wir noch eine Vereinfachung vornehmen, indem wir

$$\lim_{T=0} \sigma_i T = 0$$

setzen, so daß $f_i{}^0 = \varepsilon_i{}^0$ wird. Die Frage ist nun, ob von allen möglichen Anordnungen, die man durch Verteilung der $(1-x)N$ Atome A und xN Atome B über die N raumgitterartig angeordneten Gleichgewichtslagen des Kristalls herstellen kann, nur eine die kleinste Energie besitzt. Das ist sicher dann der Fall, wenn alle Anordnungen beim absoluten Nullpunkt verschiedene Energie haben, wofür wir im folgenden Gründe beizubringen versuchen werden. Das ist natürlich nicht möglich, ohne Hypothesen über die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte zu machen. Es möge daher von vornherein der — im Gegensatz zu dem Vorangegangenen — hypothetische Charakter der folgenden Erörterungen betont werden. Zunächst wollen wir voraussetzen, daß die chemische Verschiedenheit der Stoffe A und B auch eine Verschiedenheit der zwischen den Atomen gleicher und verschiedener Art wirksamen Kräfte bedingt. Es könnte nun plausibel scheinen, anzunehmen, daß unter dieser Voraussetzung verschiedenen Konfigurationen auch stets verschiedene potentielle Energien zukommen. Das ist aber nicht richtig. Denn wenn wir die — nach allem, was wir wissen, der Wirklichkeit sehr nahe kommende — Hypothese machen, daß immer nur die unmittelbar benachbarten Atome aufeinander wirken, so sieht man ohne weiteres, daß besonders bei verdünnten Lösungen sehr viele Konfigurationen — z. B. alle, bei denen jedes gelöste Atom vollständig von Lösungsmittelatomen umgeben ist, — die gleiche potentielle Energie haben werden. Man muß dann für den Fall, daß beim Mischen Wärme frei wird — anderenfalls hat der ungemischte Zustand die kleinste Energie —, annehmen, daß für $T = 0$ viele Konfigurationen mit der gleichen kleinsten Energie vorhanden sind. Doch liegt die Sache noch ungünstiger, weil die obige Voraussetzung, daß chemische Verschiedenheit auch Verschiedenheit der Atomkräfte bedingt, nicht in allen Fällen zuzutreffen braucht. Man muß vielmehr annehmen, daß zwei Stoffe A und B auch dann chemisch verschieden sind, wenn die von ihren Atomen ausgehenden Kräfte genau gleich und nur die Massen der Atome verschieden sind, weil man solche Stoffe z. B. durch Schwerewirkung oder Zentrifugieren reversibel trennen kann. Nach den neueren Anschauungen der auf dem Gebiete der Radiochemie arbeitenden Forscher sind bekanntlich die sogenannten Isotopen mit außerordentlicher Annäherung als solche Stoffe zu betrachten.[1]) In diesem Falle besitzen nun überhaupt alle möglichen Anordnungen die gleiche potentielle Energie. Gegen diese Erwägungen könnte man einwenden, daß eben in der Wirklichkeit unsere

1) Nach einer freundlichen persönlichen Mitteilung von Herrn Geheimrat Nernst hat es sich gezeigt, daß u. a. die spezifische Wärme des festen Jods merklich durch die Wärmetönung einer Umwandlung, der es bei tiefen Temperaturen unterliegt, gefälscht ist.

1) S. z. B. K. Fajans, Die Naturwissenschaften 1914. p. 429 u. 463.

Voraussetzungen nie streng erfüllt, daß also prinzipiell auch die entferntesten Atome im Kristall Wirkungen, wenn auch außerordentlich geringe, aufeinander ausüben, und daß die von Atomen mit verschiedener Masse ausgehenden Kräfte prinzipiell geringe Verschiedenheiten aufweisen. Für die Gravitationswirkung ist das ja sicher der Fall; aber auch für die von isotopen Atomen ausgehenden chemischen Kräfte resultieren, falls man der Theorie das Rutherfordsche Atommodell zugrunde legt, ganz geringe Verschiedenheiten, wie K. Fajans[1]) kürzlich gezeigt hat. Mit Hilfe derartiger Überlegungen ließe sich das Nernstsche Theorem wohl auf jeden Fall aufrecht erhalten. In viel natürlicherer Weise geschieht dies jedoch meines Erachtens durch Einführung der Nullpunktsenergie, wodurch, wenn ich so sagen darf, das Nernstsche Theorem mit der richtigen Größenordnung gültig wird. Es sind nämlich für einen Mischkristall, der ein Mol einer festen Lösung zweier Isotopen darstellt, infolge der Verschiedenheit der Massen bei Gleichheit der Kräfte die $3N$ Eigenschwingungen des Systems für verschiedene Konfigurationen verschieden, und es wird daher jedenfalls auch die Summe ihrer Eigenfrequenzen

$$\sum_{e}^{1,3N} \nu_i^e$$

(ν_i^e ist die l-te Eigenschwingung des i-ten Isomeren) verschieden sein. Dann wird auch die Nullpunktsenergie vom Betrage

$$\frac{h}{2} \sum_{e}^{1,3N} \nu_i^e$$

der Konfigurationen verschieden, und beim absoluten Nullpunkt wird das Isomere, für das

$$\sum_{e}^{1,3N} \nu_i^e$$

ein Minimum ist, die Wahrscheinlichkeit Eins haben. Ebenso verursacht die Nullpunktsenergie eine Verschiedenheit der ε_i^0 für den oben erwähnten Fall der verdünnten Lösungen. Natürlich müßten diese hier aufgestellten Behauptungen durch explizite Berechnung, auf die ich in einer folgenden Arbeit,

1) K. Fajans, Elster- u. Geitel-Festschrift, p. 623. 1915.

die auch die Behandlung einfacher Spezialfälle auf Grund der hier entwickelten Theorie bringen soll, eingehen zu können hoffe, nachgewiesen werden; doch ist ihre Richtigkeit wohl auch ohne dies ersichtlich. Nur in einem Fall ist die Energie verschiedener Anordnungen sicher gleich, wenn es sich nämlich um zwei spiegelbildlich gleiche Konfigurationen handelt. Wäre ihre Energie zugleich kleiner als die aller übrigen Isomeren, so besäßen sie beide beim absoluten Nullpunkt die gleiche Wahrscheinlichkeit, nämlich $\frac{1}{2}$, und die Entropie der Lösung würde für $T = 0$ nicht gegen Null, sondern gegen den Wert

$$k \ln 2 = R \frac{\ln 2}{N}$$

konvergieren, wodurch ein prinzipieller Widerspruch gegen das Nernstsche Theorem bedingt wäre. Ich glaube aber, daß dieser Widerspruch durch quantentheoretische Betrachtungen behoben werden kann, doch bin ich nicht imstande, dies durch die in dieser und in meinen früheren Arbeiten angewandten Methoden zu beweisen. Hier möchte ich noch die Bemerkung anschließen, daß die obigen Überlegungen auch für Gemische optisch-aktiver Isomeren gelten, da auch bei diesen den verschiedenen Anordnungen der Stoffe verschiedene ε_i^0 entsprechen, wie man durch Betrachtung der Atomgitter statt der Molekülgitter einsieht.

Es mögen nun noch die in der Einleitung angeführten Argumente, welche die Möglichkeit, das Nernstsche Theorem für Lösungen aufrecht zu erhalten, auszuschließen schienen, auf Grund unseres jetzigen Standpunktes kurz besprochen werden.

Die Überlegung mit den gekennzeichneten Molekülen ist dahin zu modifizieren, daß solche Moleküle auch bezüglich der vom Nernstschen Theorem geforderten Abweichungen von der klassischen Theorie der Lösungen einen Grenzfall darstellen, indem diese Abweichungen erst bei um so tieferen Temperaturen auftreten, je ähnlicher die Moleküle sind. Die Überlegung gilt also beim absoluten Nullpunkt nur für solche Moleküle, die genau gleiche Masse haben und von denen genau gleiche Kräfte ausgehen. Solche Stoffe kann man aber nicht mehr als chemisch verschieden ansehen, weil sie nicht auf reversible Weise getrennt werden können.

Der zweite Einwand, daß das Glied

$$\sum_i^{1,h} x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

durch Integration über c/T nicht entstehen kann, falls c als Summe der spezifischen Wärmen der Eigenschwingungen des Mischkristalls berechenbar ist, erledigt sich durch den Hinweis auf die oben abgeleitete Formel (5) für die spezifische Wärme der Lösung

$$c^* = \bar{c} + \sum_i^{1,Z} \varepsilon_i \frac{d\xi_i}{dT},$$

die zeigt, daß c^* nicht als solche Summe darstellbar ist, sondern daß zu c^* die Umwandlungswärmen der Isomeren, deren Einfluß das zweite Glied darstellt, wesentlich beitragen. An dieser Stelle möge auch auf den einzigen meines Wissens bisher vorliegenden Ansatz zu einer Theorie der festen Lösungen auf Grund des Nernstschen Theorems wenigstens für sehr tiefe Temperaturen hingewiesen werden. Herr Nernst[1]) hat nämlich für den osmotischen Druck P einer festen Lösung das Grenzgesetz $P = \alpha + \beta T^4$ (α und β sind *spezifische* Konstanten) versuchsweise für den Fall aufgestellt, daß bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen die Entropie der Lösung schon stark degeneriert ist, ihre spezifische Wärme dem Debyeschen Grenzgesetz folgen würde. Ob das in diesem Temperaturgebiet überhaupt möglich ist oder sogar bei genügend tiefer Temperatur allgemein eintritt, könnte erst eine eingehendere Rechnung zeigen. Nur so viel ist sicher, daß umgekehrt bei einem Gemisch aus chemisch und an Masse sehr ähnlichen Komponenten der Fall eintreten wird, daß die spezifische Wärme der Lösung bereits proportional T^3 ist, während der osmotische Druck sich noch vollständig normal verhält, weil auch das systematische Glied

$$\sum_i^{1,h} x_i \ln \frac{1}{x_i}$$

in der Entropie noch vorhanden ist. Sein vom Nernstschen Theorem gefordertes Kleinerwerden erfolgt erst bei ganz tiefen

1) W. Nernst. l. c.

Temperaturen gerade dadurch, daß das Debyesche Grenzgesetz ungültig wird. Es wird dann bei noch tieferen Temperaturen wieder gültig, bei denen die Lösung nahezu in eine reine chemische Verbindung, das Isomere mit der kleinsten Energie, übergegangen ist. Es ist wohl kaum nötig hinzuzufügen, daß man bei experimenteller Untersuchung eines bestimmten Mischkristalls bei genügend tiefen Temperaturen natürlich stets das Debyesche Grenzgesetz bestätigt finden würde, weil man infolge der außerordentlichen Langsamkeit der Diffusion (= der außerordentlich geringen Reaktionsgeschwindigkeit der Isomerenumwandlungen) bei tiefen Temperaturen keine Lösung, sondern nur ein bestimmtes Isomere vor sich hätte.

Zusammenfassend läßt sich über die Bedeutung unserer Resultate etwa folgendes sagen: Es soll und kann nicht behauptet werden, daß es hier gelungen wäre, die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für Lösungen streng zu beweisen. Dagegen glaube ich, in einwandfreier Weise die Bedingung für diese Gültigkeit aufgezeigt und ihr prinzipielles Erfülltsein in der Wirklichkeit zum mindesten als wahrscheinlich nachgewiesen zu haben. Es besteht also durchaus die Möglichkeit, das Nernstsche Theorem auch für Lösungen aufrecht zu erhalten, was bisher nicht der Fall zu sein schien.[1])

Da nun aber das Nernstsche Theorem, wie mehrfach betont wurde, seiner ganzen Art nach ein Satz ist, dessen wesentliche Bedeutung auf seiner *allgemeinen* Gültigkeit beruht, weshalb er ja auch oft als dritter Hauptsatz der Wärmetheorie bezeichnet wird, so würde ihm durch den Nachweis seiner Ungültigkeit auch nur in einem einzigen Falle, nämlich dem der Lösungen, ein großer Teil seines Wertes genommen und seine Gültigkeit auch für andere Fälle in Frage gestellt werden. Andererseits besitzt das Nernstsche Theorem, das eine große Menge experimentell sowie

1) Bezeichnend dafür ist auch, daß — bis auf die oben besprochene Ausnahme — noch kein Versuch gemacht worden ist, eine Theorie der Lösungen auf Grund des Nernstschen Theorems zu entwickeln, obwohl es doch besonders denjenigen Forschern, die sogar eine Entartung der idealen Gase bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt annehmen, nahegelegen hätte, etwas Analoges für die Lösungen anzunehmen. Ich glaube übrigens, daß es gelingen wird, die Theorie der idealen Gase nach einer ähnlichen Methode, wie sie hier benutzt wurde, zu behandeln.

theoretisch gefundener Tatsachen und Gesetze einheitlich abzuleiten gestattet und selbst aus dem Prinzip von der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes gefolgert werden kann, eine derartig hohe innere Wahrscheinlichkeit für sich, daß ich fast sagen möchte, es genügt, die Möglichkeit seiner allgemeinen Gültigkeit nachgewiesen zu haben, um sicher zu sein, daß es wirklich allgemein gilt. Daher möchte ich auch die Erörterungen über die Rolle der Nullpunktsenergie nicht etwa als eine Ableitung des Nernstschen Theorems mit Hilfe der Hypothese der Nullpunktsenergie, sondern viel eher als Stütze für diese Hypothese aufgefaßt wissen. Jedenfalls besteht zwischen diesen beiden Dingen ein enger Zusammenhang, der auch an manchen anderen Stellen, z. B. in der Theorie des Magnetismus, zutage tritt. Zum Schluß sei noch besonders betont, daß die im letzten Abschnitt behandelten Fragen natürlich nichts mit der Ableitung unserer Formeln (1) bis (5) zu tun haben, die rein mit Hilfe der klassischen chemischen Gleichgewichtslehre begründet sind.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde die allgemeine Theorie der festen Lösungen auf Grund folgender Annahmen entwickelt. In einem Mischkristall sind die Moleküle der Komponenten an raumgitterartig angeordnete Gleichgewichtslagen gebunden. Durch Diffusion können die Moleküle ihre Plätze tauschen. Man erhält alle möglichen Zustände des Mischkristalls, indem man die Moleküle verschiedener Art auf alle möglichen Weisen über die Gitterpunkte verteilt. Jeder dieser Zustände stellt eine bestimmte chemische Verbindung dar, die mit allen übrigen Zuständen isomer ist. Der Mischkristall in einem bestimmten Zustande ist also ein Molekül der durch diesen Zustand repräsentierten chemischen Verbindung. Die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes und die Entropie der Lösung werden dann mit Hilfe der chemischen Gleichgewichtslehre berechnet, woraus sich auch die allgemeinen Formeln für die Energie, freie Energie und spezifische Wärme der Lösung ergeben. Der Grenzwert des so erhaltenen Ausdruckes für die Entropie der Lösung wird für hohe Temperaturen mit dem aus der klassischen Theorie erhaltenen identisch; für den limes $T = 0$ wird er gleich Null, falls nur *ein* Zustand beim absoluten Nullpunkt eine kleinere Energie als alle übrigen besitzt. Dies ist also die Bedingung für die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für Lösungen. Es wird gezeigt, daß diese Bedingung in ungezwungener und natürlicher Weise erfüllt ist, wenn man die Annahme einer von der Frequenz abhängigen Nullpunktsenergie macht. Die Bedeutung dieser Resultate für die Frage nach der Allgemeingültigkeit des Nernstschen Theorems wird diskutiert.

Lomsha (Russisch-Polen), Januar 1916.

(Eingegangen 10. Februar 1916.)

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

HELMHOLTZ, H. v., Vorlesungen über theoretische Physik. In 6 Bänden.

I. Band, 1. Abtlg.: Einleitung zu den Vorlesungen über theoretische Physik, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. VIII, 50 S. mit 1 Porträt. 1903. M. 3.—, geb. M. 4.50.

I. Band, 2. Abtlg.: Dynamik diskreter Massenpunkte, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. 2., durchgesehene Aufl. X, 380 S. mit 21 Fig. 1911. M. 15.—, geb. M. 16.50.

II. Band: Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel. VIII, 248 S. mit 9 Fig. 1912. M. 12.—, geb. M. 13.50.

III. Band: Mathematische Prinzipien der Akustik, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. XIV, 256 S. mit 21 Figuren. 1898. M. 12.—, geb. M. 13.50.

IV. Band: Elektrodynamik und Theorie des Magnetismus, herausgegeben von Otto Krigar-Menzel und M. Laue. X, 406 S. mit 30 Fig. 1907. M. 16.—, geb. M. 17.50.

V. Band: Elektromagnetische Theorie des Lichtes, herausgegeben von Arthur König und Carl Runge. 2. unveränderter Abdruck. XII, 370 S. mit 54 Fig. 1914. M. 14.—, geb. M. 15.50.

VI. Band: Theorie der Wärme, herausgegeben von Franz Richarz. XII, 418 S. mit 40 Fig. 1903. M. 16.—, geb. M. 17.50.

LORENTZ, H. A., Lehrbuch der Physik zum Gebrauch bei akademischen Vorlesungen. Nach der vierten von H. A. Lorentz und L. H. Siertsema bearb. Auflage und unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Holländischen übersetzt von G. Siebert. In 2 Bänden. M. 18.—, geb. M. 20.—.

I. Band: V, 482 S. mit 236 Abbild. 1906. M. 8.—, geb. M. 9.—.

II. Band: VI, 621 S. mit 257 Abbild. 1907. M. 10.—, geb. M. 11.—.

Zeitschrift für physikal. Chemie: Dies ist ein Werk, welches man fast rückhaltlos der studierenden Jugend empfehlen kann. Nicht nur den Medizinern, sondern insbesondere den Chemikern, für welche Umfang und Behandlungsweise gerade recht erscheinen, wird es die allerbesten Dienste leisten. Daß bei einem Meister seines Faches, wie H. Lorentz sachlich an dem Inhalte nichts auszusetzen ist, braucht nicht erst gesagt zu werden.

MACH, E., Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch dargestellt. Mit vielen Abbild. im Texte u. 6 Porträts. 2. Aufl. 1900. M. 10.—, geb. 11.—

Münchener Allgem. Zeitung: Wir begrüßen die 2., einigermaßen erweiterte Auflage von Machs Werk und wollen hiermit dasselbe als die Geistesarbeit eines im wahrsten Sinne des Wortes hervorragenden Naturphilosophen einem möglichst großen Kreise von denkenden Lesern empfehlen. Prof. Aug. Heller.

MACH, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. 4. Aufl. XII, 507 Seiten mit 73 Abbildungen. 1910. geh. M. 6.80, geb. M. 7.50.

Naturwissenschaftliche Wochenschrift: Die geistreichen Vorträge des trefflichen Gelehrten gehören zu den Gediegensten, was die Literatur in diesem Genre besitzt. Sie stehen auf derselben Stufe, wie etwa Helmholtz' Vorträge.

PLANCK, MAX, Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeit. Rede, gehalten bei der Feier zum Gedächtnis des Stifters der Berliner Friedrich-Wilhelm-Universität am 3. August 1914. M. 1.—.

Diese Rede, in den ersten Tagen der Kriegserklärung gehalten, hat viel patriotischen Schwung und bedeutenden wissenschaftlichen Inhalt. Sie dürfte historische Bedeutung erlangen.

SNYDER, Carl, Die Weltmaschine. I. Teil: Der Mechanismus des Weltalls. Autor. Übers. von H. Kleinpeter. XI, 468 Seiten mit 11 Abbild. 1908. M. 8.—, geb. M. 9.—

Den Gegenstand des vorliegenden Bandes bildet eine historische Darstellung der Entwickelung unseres Himmelsbildes von den ältesten Zeiten bis auf die jüngste Gegenwart. Das Charakteristische der Darstellung liegt nicht nur in der populären Schreibweise, die es jedem Gebildeten ermöglicht, dem Gange der Entwickelungen zu folgen, sondern auch in dem steten Hinweis auf den Gang der allgemeinen Kulturentwickelung und in den ständigen Rückschlüssen, die hieraus auf das praktische Leben gezogen werden.

RADAKOWIC, M., Über die Bedingungen für die Möglichkeit physikalischer Vorgänge. (Das Gesetz der Erhaltung der Energie und das Gesetz der Vermehrung der Entropie.) Volkstümliche Vorträge, gehalten an der Universität Czernowitz. VI, 56 S. mit 5 Abbild. im Text. 1913. M. 1.40.

Bei dem großen Interesse für die Erscheinungen der Natur dürften die vorliegenden volkstümlichen Vorträge auch für weitere Kreise Interesse haben. Der Verfasser, Professor an der Universität Czernowitz, hat es verstanden, bei aller Wissenschaftlichkeit sich doch populär auszudrücken.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

WEINSTEIN, B., Die Physik der bewegten Materie und die Relativitätstheorie. XII, 424 Seiten. 1913. M. 16.—, geb. M. 18.—.

Der Verfasser hat die Physik der bewegten Materie und die Relativitätslehre, die zu ihr gehört, so sorgfältig als nur möglich behandeln wollen. Mitteilung der Tatsachen und Theorien ist der eine Zweck seines Buches, eingehende Kritik der Versuchsergebnisse und der Grundlagen ist der andere. Auf Klarheit der Kenntnisse und Erkenntnisse geht das Buch aus. Die modernen und modernsten Lehren sind behandelt, aber auch diejenigen Lehren, die mancher schon als „abgetan" erachtet, obwohl sie früher das Fundament dieser Wissenschaft gebildet haben.

Wenn die Relativitätstheorie auch im Mittelpunkt der Darstellung steht, so konnte der Zweck einer kritischen Darstellung doch nur durch Einbeziehung der ganzen Physik der bewegten Materie erreicht werden. Hierdurch dürfte dem Buch ein dauernder und weiterer Wert verliehen worden sein.

BOLTZMANN, LUDWIG, Wissenschaftliche Abhandlungen. Im Auftrage und mit Unterstützung der Akademien der Wissenschaften zu Berlin, Göttingen, Leipzig, München u. Wien herausg. von Prof. Dr. Fr. Hasenöhrl in Wien.

I. Band (1865—1874). VIII, 652 S. mit vielen Abb. 1908. M. 18.40, geb. M. 20.—.

II. Band (1875—1881). VI, 596 S. mit Abb. 1909. M. 17.—, geb. M. 18.60,

III. Band (1882—1905). VIII, 706 S. mit Abb. 1909. M. 20.60, geb. M. 22.40.

Es war eine Ehrenpflicht, die Gesammelten Abhandlungen des bedeutenden Physikers in einheitlicher Ausstattung herauszugeben. Viele von den Abhandlungen sind in schwer zugänglichen Akademie-Schriften und in anderen Publikationen enthalten.

SCHREBER, K. und P. SPRINGMANN, Experimentierende Physik. Zugleich vollständig umgearbeitete deutsche Ausgabe von Henri Abrahams „Recueil d'expériences élémentaires de Physique".

I. Band. VIII, 171 S. mit 230 Abbildungen. 1905. M. 3.60, geb. M. 4.40.

II. Band. VI, 364 S. m. 450 Abb. u. einer Spektraltaf. 1906. M. 8.—, geb. M. 8.80.

Das vorliegende Physikbuch enthält eine systematische Behandlung der Physik in einfachen und mit verhältnismäßig wenig Hilfsmitteln ausführbaren Experimenten. Die Darstellung der Versuche ist so eingerichtet, daß der Experimentierende stets in der Lage ist, das der Beobachtung zugrunde liegende Gesetz selbst zu finden. Der erste Teil enthält „Mechanik fester, flüssiger und gasförmiger Körper", „Akustik" und „Wärme" und als Einleitung „Werkstattarbeiten". Der zweite Teil enthält „Optik" und „Elektrizität" und als Einleitung „Schreibtischarbeiten". Das Buch eignet sich für jeden, der für Physik Interesse hat, sowohl als Leitfaden für den ersten Laboratoriumsunterricht, wie zum selbständigen experimentellen Forschen.

BOLTZMANN, L., Populäre Schriften. VIII, 440 S. 1905. M. 8.—, geb. M. 9.—.

Physikalische Zeitschrift. Daß die Lektüre des Werkes jedem Leser unserer Zeitschrift genußreiche Stunden bereiten wird, bedarf wohl kaum der Versicherung. Vorträge über grundlegende Fragen der exakten Wissenschaften, Gedächtnisreden auf Kirchhoff, Stefan, Loschmidt, Erörterungen über philosophische Gegenstände und last not least die Reise eines deutschen Professors ins Eldorado voll köstlichen Humors, Ernst und Scherz in geistvollem Geplauder vermengend, das alles zieht an dem Leser vorüber, auch Überraschungen harren desselben, die aber hier nicht verraten werden sollen. Muß der Referent jetzt noch versichern, daß die populären Schriften Boltzmanns auch in den Händen der übrigen Leser sein sollten?

ERDMANN-KÖNIG's Grundriß der allgemeinen Warenkunde unter Berücksichtigung der Technologie und Mikroskopie. Für Handelsschulen, Handelsakademien und Handelshochschulen, gewerbliche Lehranstalten, zur Vorbildung für Lehramtskandidaten und zur Weiterbildung für Kaufleute und Techniker in praktischen Betrieben. In 12. bis 14. Auflage bearbeitet von weil. Schulrat Prof. Eduard Hanausek. 15. Auflage, vollständig neubearbeitet von Ing. Ernst Remenovsky, Assistent und Supplent der Wiener Handelsakademie. XXXII, 954 S. mit 565 Abbild. und 14 Taf. 1915. M. 20.—, geb. M. 22.—, Ausgabe in 2 Bände geb. M. 23.—.

Chemiker-Zeitung: Ein Buch, daß schon in 14. Auflage erscheint, empfiehlt sich selbst, da es mit der Geschichte des behandelten Wissenszweiges verwachsen, sich offenbar in jeder neuen Auflage den geänderten Anforderungen anpassen mußte, wenn stets wieder Neuauflagen möglich sein sollten!

HOPPE, FRITZ, Die Elektrizitätswerkbetriebe im Lichte der Statistik. 2., vollständig umgearb. u. erweiterte Aufl. des Buches: **Was lehren die Statistiken der Elektrizitätswerke für das Projektieren und die Betriebsbuchführung von elektrischen Zentralen?** Nach den neuesten Statistiken bearbeitet. VIII, 321 S. mit 116 graph. Darst. und 200 Tab. 1908. M. 12.—, geb. M. 13.20.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die sämtlichen sich in den Statistiken befindlichen Daten, welche zum Projektieren von elektrischen Stromerzeugungs- und Stromverteilungsanlagen wichtig sind, und welche einen Anhalt für Aufstellung von Betriebskosten- und Rentabilitätsberechnungen geben können, übersichtlich zusammenzustellen, ferner aber zu zeigen, was die Statistiken für den Betrieb, speziell für Betriebsführung und Betriebskontrolle lehren.

Metzger & Wittig, Leipzig.