

Afleiding van het dissociatie-evenwicht uit
de theorie der quanta en een daarop
gebaseerde berekening van de
chemische constanten

DOOR

P. EHRENFEST en V. TRKAL.



Natuurkunde. — De Heer P. EHRENFEST biedt, mede namens den Heer V. TRKAL, een mededeeling aan over: „*Afleiding van het dissociatie-evenwicht uit de theorie der quanta en een daarop gebaseerde berekening van de chemische constanten.*”

Inleiding.

Het theorema van NERNST, de theorie van de soortelijke warmte van vaste lichamen, de theorie van de dampspanning en van het dissociatie-evenwicht vinden hun gemeenschappelijken oorsprong in de algemeene grondbeginselen van de statistische mechanica en in de hypothese der quanta. O. STERN¹⁾ en H. TETRODE²⁾ hebben laten zien, hoe men uit het theorema van NERNST met behulp van de formule van EINSTEIN voor de soortelijke warmte van vaste lichamen en een (uit de kinetische gastheorie afgeleide) formule voor de dampspanning voor hooge temperaturen de chemische constanten (en met behulp daarvan het dissociatie-evenwicht) kan berekenen. Niettegenstaande de groote voordeelen van deze methode blijft men toch de behoefte sterk gevoelen, om de chemische constanten en het dissociatie-evenwicht meer direct te berekenen, door het warme gas alleen te beschouwen, zonder gebruik te maken van een kringproces, dat van de condensatie, van de afkoeling der kristallen tot aan het absolute nulpunt, van de chemische omzetting bij $T=0$, van de verwarming der nieuw gevormde kristallen, en van de verdamping bij hooge temperatuur gebruik maakt.

Uit deze behoefte kan het feit worden verklaard, dat men ook na het verschijnen van de verhandeling van O. STERN (1913) er steeds naar heeft gestreefd, de vroegere methoden ter berekening van de chemische constanten, die door O. SACKUR³⁾ (1911—1913) en H. TETRODE⁴⁾ (1912) gegeven zijn, te verbeteren: men beschouwt hierbij een gas bestaande uit N gelijke moleculen in een volume V bij de temperatuur T , en berekent statistisch met behulp van de één of andere formuleering van de hypothese der quanta de „thermo-

¹⁾ Phys. Ztschr. **14** (1913), p. 629.

²⁾ Verslag Kon. Ak. v. Wetensch., Amsterdam **23** (II), (1915), p. 1110. Proceedings Amsterdam **17** (1915), p. 1167. [Bij ons „verhandeling II”].

³⁾ Ann. d. Phys. **36** (1911), p. 958; **40** (1913), p. 67; Nernst-Festschrift (1912), p. 405.

⁴⁾ Ann. d. Phys. **38** (1912), p. 434. [Bij ons „verhandeling I”]

dynamische waarschijnlijkheid W'' en men beweert dan door vergelijking van $r \log W$ met de thermodynamische entropie van het gas de constante, die in de uitdrukking voor de entropie onbepaald blijft, éénduidig te kunnen bepalen.

Het is niet aan het toeval te wijten, dat daarbij steeds weer hetzelfde punt onopgehelderd blijft¹⁾: Namelijk, hoe het mogelijk is, om in de „thermodynamische waarschijnlijkheid W'' een factor

N^{-N} (SACKUR) of $\frac{1}{N!}$ (TETRODE, I) te dringen om aan een bruikbare

waarde voor de entropie te komen.

Een werkelijk duidelijke bepaling van de afhankelijkheid van N is juist slechts daardoor te verkrijgen, dat men N door een omkeerbaar proces verandert, en dan het waarschijnlijkheidsquotient met het overeenkomstige entropieverschil vergelijkt.

Wil men geen gebruik maken van condensatie en verdamping (STERN en TETRODE II), maar alleen met gaspen werken, dan zal men dus een *gasmengsel* moeten beschouwen en de aantallen moleculen $N_1, N_2, \dots, N_j$ van de verschillende gaspen door dissociatie laten veranderen.

Herinnert men zich het eigenlijke doel, dat men bij de berekening van de chemische constanten nastreeft: de berekening van het dissociatie-evenwicht; dan komt men ten slotte tot de volgende formuleering van het probleem: Beschouw X, Y, Z atomen van verschillende elementen, besloten in een volume V en voorzien van de energie E . Zij kunnen zich nog op zeer veel verschillende manieren tot moleculen van verschillende soorten associeeren.

Bepaal met behulp van de theorie der quanta onmiddellijk, welke van de verschillende dissociatie-toestanden relatief de grootste waarschijnlijkheid bezit.

Wij zullen dit probleem oplossen met hulpmiddelen ontleend aan de statistische mechanica en de theorie der quanta, die wij in §§ 2, 4 zullen behandelen. Vergelijkt men de op die manier verkregen dissociatie-vergelijkingen met de overeenkomstige uit de thermodynamica, dan vindt men de waarden van de daarin optredende verbanden der chemische constanten (§ 6).

Onze behandeling zal, naar wij hopen, alle nog overgebleven onduidelijkheden met betrekking tot het optreden van $N_1! N_2! \dots$, uit den weg ruimen. Het scheen ons slechts mogelijk, dit resultaat daardoor te bereiken, dat men bij de combinatorische rekeningen zich niet beperkt tot de aantallen der moleculen, doch teruggaat tot

¹⁾ Vergel. § 9.

op de *atomen*. Slechts op die wijze kan men een vasten, gemeenschappelijken grondslag leggen voor de berekening van de relatieve waarschijnlijkheid van verschillende dissociatie-toestanden (veranderlijke aantallen van moleculen $N_1, N_2, \dots, N_j$), n.l.: de fasenruimte van 6 ($X + Y + Z$) afmetingen (§ 4).

Deze verdere doorvoering van de combinatorische rekening, door terug te gaan tot op de atomen, bevestigde ook de door TETRODE¹⁾ opgemerkte invloed van de symmetrie der moleculen: In den factor, die door de permutatie van de *atomen* van dezelfde soort wordt geleverd

$$\frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}} \quad \dots \quad (\text{vergel. (18)})$$

treden niet enkel $N_1! N_2! \dots N_j!$, maar ook de „symmetrie getallen” der moleculen $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_j$ [zie verg. (6) § 3] op. Zij oefenen invloed uit op het dissociatie-evenwicht (zie § 8).

Dientengevolge moet dus de getalwaarde van de chemische constante van een molecuul niet slechts van de massa en van de traagheidsmomenten, maar ook van het „symmetriegetal” van het molecuul afhangen (zie verg. (4), (6), § 6).

De beoordeeling van de vraag, of experimenteele gegevens over verdampings- en dissociatie-evenwichten gunstig of ongunstig beslissen ten opzichte van de zooveen besproken wijziging, zouden wij gaarne overlaten aan vakgenooten, die meer uit eigen ervaring bekend zijn met de daarbij te pas komende experimenteele omstandigheden.

§ 1. Volledig werkzame en onwerkzame vrijheidsgraden.

In de *thermodynamische* theorie van het dissociatie-evenwicht wordt gewerkt met moleculen, die in het beschouwde temperatuur-gebied *constante soortelijke warmten* bezitten, d. w. z. eventueele veranderingen van de soortelijke warmten worden in de rekening verwaarloosd. Zonder deze verwaarloozing zouden de uitdrukkingen voor de entropie en de energie van het gasmengsel in 't algemeen niet dien vorm bezitten, welke aan de definitie van het begrip der „chemische constanten” ten grondslag ligt²⁾.

In een *kinetische* theorie van het dissociatie-evenwicht moeten dus analoge veronderstellingen of verwaarloozingen worden toegelaten,

¹⁾ TETRODE „verhandeling II” § 4

²⁾ Zie de uitdrukkingen voor energie en entropie in § 5 en in: M. PLANCK, Thermodynamik §§ 237 — 241.

wanneer men tenminste wil bereiken, een kinetische interpretatie van de chemische constanten te geven.

Wij zullen in onze rekeningen gebruik maken van de volgende veronderstellingen:

I. De translatorische bewegingen van de moleculen en ook hare rotatorische bewegingen¹⁾ (uitgezonderd de onder II^a opgenoemde gevallen) zullen in de rekening zoo worden behandeld, alsof zij aan geenerlei quanta-voorwaarden onderworpen zijn²⁾ („volledig werkzame vrijheidsgraden”).

II. Voor de berekeningen zullen daarentegen als afwezig worden aangezien³⁾.

a. De rotatie van twee-atomige moleculen om hare symmetrie-as en iedere rotatie van eenatomige moleculen.

b. De inwendige bewegingen van de atomen in het molecuul⁴⁾ („onwerkzame vrijheidsgraden”).

Opmerking. In overeenstemming met de „eerste” theorie der quanta van PLANCK hebben wij hier voorloopig als laagste quanta-trap steeds die van *nul* quanta aangenomen. De onderzoeken van N. BOHR (On the Quantum Theory of line-spectra (Part II), D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og mathem. Afd., 8.

1) Wij sluiten dus voor het speciale doel van ons onderzoek die gevallen uit, waarbij een rotatorische beweging zich juist in het tusschengelegen gebied van „halfwerkzaam zijn” bevindt. Door het beschouwen van deze gevallen zou een veranderlijke soortelijke warmte in de berekening worden ingevoerd (Vergel. NERNST. Theor. u. exp. Grundlagen d. neuen Wärmesatzes, p. 136 onderaan, p. 137 bovenaan).

2) D. w. z. wij benaderen voor deze vrijheidsgraden alle sommen over de opeenvolgende quanta-trappen door de overeenkomstige $\iint dq dp$; zie „aanvullende noot I”.

3) D. w. z. voor deze vrijheid beperken wij ons bij de berekening van de som tot de laagste quanta-trap.

4) Deze veronderstelling ligt ten grondslag aan alle afleidingen, die tot nu toe zijn gegeven, van de chemische constanten voor twee- of meeratomige moleculen, want steeds beperkte men zich daarbij tot „harde” moleculen. Daar wij hier direct de dissociatie van de moleculen beschouwen, valt deze veronderstelling sterker in het oog: Het inwendige verband van de moleculen moet toch eerst langzamerhand losser worden, voordat zij kunnen dissociëren. Nu *rekenen* wij inderdaad zoo, *alsof* wij de volgende extreme veronderstelling hadden gemaakt: een van beiden, of iedere inwendige vrijheidsgraad van het molecuul bevindt zich op zijn laagsten quanta-trap, of het molecuul is reeds gedissocieerd.

Maar dit is slechts bedoeld als een benadering ter vereenvoudiging van de rekening, volkomen analoog met het in de thermodynamische afleidingen verwaarloozen van de veranderlijke bijdrage, die zulk een „losmaken” van de moleculen aan de soortelijke warmte zou leveren.

Raekke N. 1, København, 1918) maken het waarschijnlijk, dat als laagste quanta-trap in vele gevallen die van *een* quantum moet worden genomen. Overeenkomstige wijzigingen in de berekening (in het bijzonder ook het mede in rekening brengen van de kinetische energie naast de potentieele) zouden echter zoo noodig gemakkelijk zijn aan te brengen.

§ 2. De phasenruimte van een molecuul (μ -ruimte); het „ μ -gewicht” $\{u\}$.

Bestaat een molecuul uit ξ, η, ζ atomen van b.v. drie verschillende chemische elementen, zoo kan zijn „phase” worden bepaald door $6(\xi + \eta + \zeta)$ cartesische coördinaten en momenten, dus ook door een beeldpunt in een $6(\xi + \eta + \zeta)$ -dimensionale „ μ -ruimte” (phasenruimte van het molecuul). Ten gevolge van de veronderstellingen IIa en IIb van de voorgaande paragraaf is evenwel het phasenpunt van het molecuul (μ -punt”), zoo lang als het molecuul niet gedissocieerd is, beperkt tot een onderdeel van de „ μ -ruimte”, en wel tot een 2×6 , 2×5 , of 2×3 dimensionaal gebied, naar gelang het molecuul meer-, twee- of éénatomig is.

Beperken wij ons een oogenblik tot het geval van een meer-atomig molecuul ($\xi + \eta + \zeta$ atomen), zoo kan dit deel als volgt worden bepaald: Wegens de hardheid van het molecuul kunnen de $3(\xi + \eta + \zeta)$ cartesische coördinaten worden uitgedrukt door 6 coördinaten $q_1, q_2, \dots, q_6$, die de ligging en de orientatie van het molecuul bepalen. Analooq worden de cartesische momenten van de atomen door de bij $q_1, q_2, \dots, q_6$ behoorende momenten $p_1, p_2, \dots, p_6$ bepaald. Laten wij overeenkomstig de veronderstelling I van de voorgaande paragraaf de grootheden $q_1, \dots, p_6$ binnen één of ander spelingsgebied continu veranderen, dan beschrijft het „ μ -punt” binnen de $6(\xi + \eta + \zeta)$ -dimensionale „ μ -ruimte” een deel van een „oppervlak” van 12 dimensies, en de grootheden $q_1, \dots, p_6$ spelen de rol van kromlijnige parameters op het „oppervlak”.

Als „ μ -gewicht” $\{u\}$ van dit gebied *definieeren* ¹⁾ wij de volgende grootheid:

$$\{u\} = h^{3(\xi + \eta + \zeta) - 6} \cdot \int \dots \int dq_1 \dots dq_6 dp_1 \dots dp_6, \quad \dots \quad (1)$$

waarin de integratie uitgestrekt wordt over het gekozen spelingsgebied.

¹⁾ Vergel. de toelichting van deze definitie aan de hand van een eenvoudig voorbeeld in de „aanvullende noot I”.

In de later volgende toepassingen (§ 4) zal het molecuul translatorisch het geheele volume V van een vat, en eveneens alle draai-orientaties moeten doorloopen. Voert men dienovereenkomstig de integraties over de q 's uit, dan vindt men:

$$\{\mu\} = h^3 (\xi + \eta + \zeta) - 6 \cdot V \cdot 4\pi \cdot 2\pi \cdot \int \dots \int dp_1 \dots dp_s \dots \quad (2)$$

De overeenkomstige uitdrukkingen voor twee- en éénatomige moleculen luiden:

$$\{\mu\} = h^3 (\xi + \eta + \zeta) - 5 \cdot V \cdot 4\pi \cdot \int \dots \int dp_1 \dots dp_s, \dots \quad (3)$$

$$\{\mu\} = h^3 (\xi + \eta + \zeta) - 3 \cdot V \cdot \int \dots \int dp_1 \dots dp_s \dots \quad (4)$$

In (3) is $\xi + \eta + \zeta = 2$, en in (4) gelijk aan 1; ten einde evenwel in de latere rekeningen (§ 4) de formules zoo symmetrisch mogelijk te maken, hebben wij de exponent van h in de bovengegeven gedaante laten staan.

§ 3. De structuur van het beschouwde gasmengsel.

In een vat met het volume V brengen wij X, Y, Z atomen van b.v. 3 verschillende chemische elementen (atoommassa's: m_ξ, m_η, m_ζ). Deze atomen kunnen zich op zeer verschillende manieren tot moleculen associeeren; laat er op een bepaald oogenblik aanwezig zijn j verschillende molecuul-soorten; laat verder een molekuul van de i^{de} soort bestaan uit ξ_i, η_i, ζ_i atomen en laten:

$$M_i; P_i, Q_i, R_i; \chi_i \dots \dots \dots (5)$$

de massa, traagheidsmomenten en potentieele energie ervan voorstellen. Van de constante in χ_i , die eerst willekeurig was, wordt de waarde vastgelegd door de volgende bepaling:

Wij kennen aan de atomen de potentieele energie nul toe, wanneer zij volledig van elkaar gescheiden zijn; χ_i is dan dus een *negatief* getal, namelijk tegengesteld gelijk aan den arbeid, dien de atomen leveren, als zij zich tot een molecuul vereenigen.

Het kan gebeuren, dat door de bijzondere verdeeling van de gelijksoortige atomen in een molecuul dit laatste meerdere volkomen equivalente draai-orientaties toelaat; haar aantal noemen wij het:

$$\text{Symmetriegetal } \sigma_i \dots \dots \dots (6)$$

van het molecuul. (Zoo is b.v. voor J_2 het getal $\sigma = 2$, voor methaan $\sigma = 12$).

Eindelijk stellen wij door f_i het aantal der „volledig werkzame” vrijheidsgraden van het molecuul voor; dan is

$$f_i = 3, 5, 6 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

naar gelang wij te doen hebben met een één-, twee- of meer-atomig molecuul.

Het aantal van de moleculen van de verschillende soorten $N_1, N_2, N_3, \dots, N_j$ moet voldoen aan de volgende vergelijkingen:

$$\sum_1^j N_i \xi_i = X, \quad \sum_1^j N_i \eta_i = Y, \quad \sum_1^j N_i \zeta_i = Z, \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

d.w.z. bij veranderlijke dissociatie veranderen wel $N_1, N_2, \dots, N_j$, en ook het totale aantal der moleculen

$$N = \sum_1^j N_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

maar niet de aantallen der atomen X, Y, Z .

De totale energie van het gasmengsel is gegeven door

$$E = K + \sum N_i \chi_i, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

waarin K de totale kinetische energie van alle moleculen is.

Bij de thermodynamische berekening van het dissociatie-evenwicht (§ 6) zullen wij rekenen met molaire in plaats van met moleculaire grootheden. Het getal van AVOGADRO zullen wij voorstellen door:

$$\mathfrak{N} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (11)$$

Dan geldt voor het aantal van de grammoleculen n_i , haar voorraad van potentieele en kinetische energie per grammolecuul ($b_i, C_i T$) en haar soortelijke warmte (C_i)

$$n_i = \frac{N_i}{\mathfrak{N}}, \quad b_i = \mathfrak{N} \chi_i, \quad C_i T = \mathfrak{N} \cdot f_i \frac{rT}{2}, \quad C_i = \mathfrak{N} \frac{f_i}{2} r \quad . \quad (12)$$

waarin

$$r = \frac{R}{\mathfrak{N}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

is, dus ook

$$n_i R = N_i r. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

§ 4. De fasenruimte van het gas (γ -ruimte); het „ γ -gewicht” $\{\gamma\}$.

De meest algemeene „phase” van ons systeem kan worden voorgesteld door de $6(X + Y + Z)$ cartesische coördinaten en momenten van de $X + Y + Z$ atomen, dus door een „ γ -punt” in een $6(X + Y + Z)$ dimensionale „ γ -ruimte”. Met een bepaalden dissociatie-toestand ($N_1, N_2, \dots, N_j$) van het gasmengsel komt wegens de veronderstelling II (§ 1) een ondergebied van $2F$ dimensies overeen, waarin:

$$F = \sum_1^j N_i f_i; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

hierin is weder $f_i = 6, 5$ of 3 , naar gelang de index i betrekking heeft op meer-, twee- of éénatomige moleculen. (Vergel. (7)).

Wij moeten nu dieper ingaan op de bespreking van den opbouw van dit ondergebied.

Wij beschouwen een individueele „phase” van het systeem afzonderlijk (een willekeurig punt γ_1 der „ γ -ruimte”); dan zijn de $X + Y + Z$ atomen, die wij ons voorloopig door aangehangen nummers geïndividualiseerd denken, in N moleculen geassocieerd, die wij eveneens individueel genummerd denken. Ook de totale energie van het systeem bezit dan een bepaalde waarde E . Wij laten nu de phase van het systeem veranderingen van twee typen (A) en (B) ondergaan¹⁾, die beide de dissociatie en de totale energie E onveranderd laten.

Veranderingen van type [A]. Van de beginphase γ_1 uitgaande laat men de moleculen onafhankelijk van elkaar het totale volume V ²⁾ en alle mogelijke draai-orientaties doorloopen en laat ze ook nog alle translatie- en rotatiesnelheden aannemen, *die in overeenstemming zijn met de oorspronkelijke totale energie.*

Terwijl het γ -punt van γ_1 uitgaande zoo een gebied (A_1) van de γ -ruimte geheel doorloopt, doorloopen de μ -punten van de verschillende individueele moleculen — ieder in zijn eigen μ -ruimte de gebieden, die wij in § 2 hebben besproken. In de klassieke theorie verkrijgt men in dergelijke gevallen voor het „ γ -volume” het product van de bijhoorende „ μ -volumina”. Hier *definieeren* wij in analogie daarmede het γ -gewicht $\{\gamma\}_{(A_1)}$ van het zooeven besproken gebied (A_1) door:

$$\{\gamma\}_{(A_1)} = \prod_1^j \{\mu_i\}^{N_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Hierin moet voor $\{\mu_i\}$ de uitdrukking (2), (3) of (4) van § 2 gezet worden, naar gelang de index i betrekking heeft op meer-, twee- of éénatomige moleculen. Van de daarin optredende integralen worden de grenzen bepaald door de omstandigheid, dat door de gegeven totale energie E en de dissociatie $N_1, N_2, \dots, N_j$ ook reeds de totale kinetische energie

$$K = E - \sum N_i \chi_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

¹⁾ Vergel. de hiermede eenigszins overeenkomende gedachtengang in P. en T. EHRENFEST, Math. Enc. Bd. IV. Art. 32, § 12 b.

²⁾ De volumecorrectie tengevolge van de eindige uitgebreidheid der moleculen wordt verwaarloosd.

bepaald is (Vergel. (10) in § 3 en de verder hieronder volgende rekeningen § 6).

Veranderingen van type [B]. De verwisselingen van *gelijksoortige* atomen onder elkaar doen uit een willekeurig γ -punt een ander γ -punt ontstaan ¹⁾. In overeenstemming met de $X! Y! Z!$ mogelijke permutaties der individueele atomen van dezelfde soort behoort dus steeds een „ster” van $X! Y! Z!$ verschillende γ -punten in de γ -ruimte bij elkaar, en al deze fasenpunten geven aan het gas dezelfde E en dezelfde dissociatie ($N_1, N_2, \dots, N_j$).

Om het *gezamenlijke* γ -gebied te verkrijgen, dat met γ_1 de grootheden E en $N_1, N_2, \dots, N_j$ gemeen heeft, moeten wij dus de veranderingen van type [A] en [B] met elkaar combineeren, *doch op zoodanige wijze, dat geen gebied meer dan éénmaal in rekening wordt gebracht.*

Wij beweren, dat wij zodoende te samen met het gebied (A_1) in 't geheel Ψ onderling congruente gebieden (A_1), (A_2), ... (A_Ψ) verkrijgen, waarin:

$$\Psi = \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}} \dots \quad (18)^2$$

Om een korte schets van het bewijs te geven, voeren wij het begrip „*interne*” permutatie in.

Wij noemen een permutatie der atomen „intern”, wanneer zij ook door translaties en rotaties van het *hard blijvend molecuul* kan worden tot stand gebracht.

Eenvoudige voorbeelden: 1. Wij laten twee moleculen van dezelfde soort door translatie en rotatie hun ligging en orientatie onderling verwisselen. 2. Wij laten een molecuul met het symmetrie-getal σ_i (zie (6)) door rotatie uit een zekere orientatie in een daarmede equivalente overgaan ³⁾. Wij passen op meerdere moleculen tegelijkertijd deze operaties toe.

¹⁾ Bij elk individueel atoom behooren 6 coördinaat-assen van de γ -ruimte. Verwisselt men dus twee atomen van het systeem met elkaar, dan blijven weliswaar bijna alle coördinaten van het γ -punt onveranderd, maar 12 coördinaten verwisselen twee aan twee van waarde.

²⁾ BOLTZMANN heeft in zijn beroemde verhandeling „Ueber das Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann.” [Wied. Ann. 22 (1884), p. 39. Wissensch. Abh. III, p. 71] een dergelijke combinatorische grootheid berekend. Wanneer men de grootheid Z in zijn formule (3) wil vergelijken met onze Ψ moet men echter letten op het verschil, dat wij in de volgende noot aangeven.

³⁾ In een molecuul van de structuur ABA is dus een verwisseling van de beide atomen A een *interne* permutatie; in een molecuul van de structuur AAB daarentegen niet. Bij BOLTZMANN l.c. zou men ook de laatstgenoemde verwisseling als *interne* permutatie moeten behandelen. Dat berust daarop dat bij hem de veranderingen van type [A] een meer uitgebreide klasse vormen als bij ons en bovendien *alle* mogelijke verwisselingen van gelijksoortige atomen binnen hetzelfde molecuul bevatten.

Een zoodanige interne permutatie brengt het fasenpunt van het systeem b.v. γ' naar γ'' ; daarbij moet echter op het volgende worden gelet; γ'' ligt nog binnen het fasegebied (A'), dat uit γ' reeds door de veranderingen van het type A wordt gevormd¹⁾. (Daaraan herinnert ook de benaming „intern”). Van een willekeurig fasenpunt uitgaande, zijn er steeds:

$$\Omega = N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j} \dots \quad (19)$$

interne permutaties²⁾ en al deze γ -punten, die op deze wijze worden bereikt, liggen nog binnen hetzelfde A -gebied.

Hiermede wordt het volgende duidelijk: laten wij uit de oorspronkelijke fase γ_1 door een operatie $[A]$ het fasegebied A_1 ontstaan en passen wij nu op *elk* punt van het gebied A_1 de $X! Y! Z!$ operaties van het type $[B]$ toe, dan ontstaan er niet $X! Y! Z!$ gebieden, die met A_1 congruent zijn, maar er ontstaan in het geheel slechts $\mathfrak{P}$ (vergelijking 18) want de $X! Y! Z!$ permutaties van de atomen vallen uiteen in $\mathfrak{P}$ groepen die ieder bestaan uit Ω interne permutaties.

Nemen wij (16) en (18) te samen, dan vinden wij voor het totale γ -gewicht van *alle* fasen, die bij een bepaalde V, E en $N_1, N_2, N_3, \dots, N_j$ behoren:

$$\{\gamma\} = \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}} \{u_1\}^{N_1} \{u_2\}^{N_2} \dots \{u_j\}^{N_j} \quad (20)$$

Wij moeten nu ook nog de in de $\{u_i\}$ optredende integralen over de momenten van alle translatorische en rotatorische bewegingen van de moleculen berekenen.

De totale kinetische energie van de moleculen is vastgelegd door vergelijking (17); er moet geïntegreerd worden over alle waarden der momenten, die aan deze vergelijking voldoen. Stellen wij deze momenten voor een oogenblik door $p_1, p_2, \dots, p_F$ voor, waarin E door vergelijking (15), gegeven is, dan bestaat er dus tusschen deze p 's de volgende betrekking:

$$\frac{p_1^2}{2A_1} + \frac{p_2^2}{2A_2} + \dots + \frac{p_F^2}{2A_F} = K, \quad (21)$$

waarin $A_1, A_2, \dots, A_F$, volgens den index één der moleculaire massa's of traagheidsmomenten:

$$M_1, P_1, Q_1, R_1; \dots; M_j, P_j, Q_j, R_j, \dots \quad (22)$$

[zie (5), § 3] voorstellen.

Deze veelvoudige integralen over de momenten geven tezamen het oppervlak van de „ellipsoïde” (21). Bij verwaarloozing van ge-

¹⁾ Want de operaties (A) omvatten alle mogelijke translaties en rotaties van de moleculen, dus ook die, welke in de plaats kunnen komen van onze *interne* permutaties.

²⁾ De zwaartepunten van de N_i moleculen van de *ide* soort kunnen hun N_i plaatsen onderling permuteren, en daarbij heeft elk dezer moleculen nog de keuze tusschen σ_i equivalente orientaties.

tallen van de orde van grootte één tegen het groote getal F kan men daarvoor de volgende benaderde uitdrukking gebruiken¹⁾:

$$\frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} (\sqrt{2K\pi})^F \sqrt{A_1 A_2 \dots A_F} \dots \dots \dots (23)$$

Nemen wij ook de andere factoren, die in $\{u_i\}$ optreden, in aanmerking (zie vergel. (2), (3), (4) in § 2) en letten wij op de betekenis van de grootheden $A_1, A_2, \dots, A_F$, dan gaat de uitdrukking (20) voor $\{\gamma\}$ over in

$$\{\gamma\} = \frac{X! X! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_j N_j} \cdot h^{3(X+Y+Z)} \cdot V^N \cdot \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \cdot \left. \begin{aligned} & \cdot (\sqrt{2K\pi})^F \cdot \prod_1^j (\alpha_i'' h^{-f_i})^{N_i}, \\ & \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

waarin

$$\left. \begin{aligned} \alpha_i'' &= 4\pi \cdot 2\pi \sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i} && \text{voor meer-atômige moleculen} \\ \alpha_i'' &= 4\pi \sqrt{M_i^3 P_i^2} && \text{,, twee ,, ,,} \\ \alpha_i'' &= \sqrt{M_i^3} && \text{,, één ,, ,,} \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

is en de grootheden f_i , F en N door de vergel. (7), § 3, (15), § 4 en (9), § 3 gedefinieerd zijn.

§ 5. $\log \{\gamma\}$ en de entropie bij willekeurigen dissociatie-graad ($N_1, N_2, \dots, N_j$).

Wanneer wij gebruik maken van de benaderingsformule van STIRLING, vinden wij voor $\log \{\gamma\}$ de volgende benaderde uitdrukking:

¹⁾ Het volume I van een bol met straal R in een ruimte van F dimensies, en haar oppervlak O (differentiaal-quotient van I naar R) bedragen [zie b.v. P. H. SCHOUTE, *Mehr-dimensionale Geometrie*, Bd. II, (Sammlung Schubert, Leipzig 1905); J. H. JEANS, *The Dynamical Theory of Gases*, § 46].

$$J = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2} + 1\right)} \sqrt{\pi^F R^F}, \quad O = \frac{1}{\Gamma\left(\frac{F}{2}\right)} \sqrt{\pi^F R^{F-1}}.$$

Het is geheel in overeenstemming met de gebruikelijke verwaarloozingen in de gastheorie (waar F zeer groot is in vergelijking met één), wanneer men $\log J$ en $\log O$ aan elkaar gelijk stelt, want wanneer men b.v. gebruik maakt van de benaderings-formule van STIRLING, vindt men uitdrukkingen voor $\log J$ en $\log O$, die geheel samenvallen, wanneer men slechts F en $F-1$ aan elkaar gelijk stelt.

Bij het geval van de ellipsoïde wordt een analoge verwaarloozing begaan.

$$\log \{\gamma\} = I + N \log V + \frac{F}{2} \log K + F \log \sqrt{2\pi} + \sum N_i (\log \alpha_i'' - f_i \log h - \log \sigma_i) \\ - \sum N_i (\log N_i - 1) - \frac{F}{2} \left(\log \frac{F}{2} - 1 \right) \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

of ook

$$\log \{\gamma\} = I + \sum N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i' \right] \\ - \sum N_i [\log N_i - 1] - \frac{F}{2} \left[\log \frac{F}{2} - 1 \right], \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

waarin

$$I = \log [X! Y! Z! h^{3(X+Y+Z)}], \quad . \quad . \quad . \quad (28)^1$$

$$\log \alpha_i' = \log \alpha_i'' - f_i \log h - \log \sigma_i + f_i \log \sqrt{2\pi} \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

d.w.z.

$$\alpha_i' = \frac{\alpha_i''}{\sigma_i} \left[\frac{\sqrt{2\pi}}{h} \right]^{f_i} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Veronderstellen wij, dat er zich $n_1, n_2, \dots, n_j$ gram moleculen van ideale gassen van verschillende soort in het volume V bij de temperatuur bevinden; dan is de entropie en de energie van het gasmengsel gegeven door:

$$S = \Omega + \sum n_i \left(R \log \frac{V}{n_i} + C_i \log T + \kappa_i \right) = \\ = \Omega + \sum n_i (R \log V + C_i \log T + \kappa_i) - R \sum n_i \log n_i \quad \left. \vphantom{\sum n_i} \right\} \quad (31)$$

$$E = \sum n_i (C_i T + b_i) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Hierin beteekent: Ω een grootheid, die onafhankelijk is van V, T , en de n_i , maar op een willekeurige manier van b.v. x, y, z (gram-atomen van de verschillende atoomsoorten van het systeem) kan afhangen,²⁾ b_i de potentieele energie van een molecuul van de 1^{ste} soort, gemeten van den toestand van volledige dissociatie als nul-toestand van de potentieele energie, C_i de soortelijke warmte bij constant volume.

¹⁾ Men houde het volgende in het oog: Verdubbelt men alle aantallen der atomen en der moleculen, het volume V en de totale kinetische energie K , dan blijven in de uitdrukking voor $\log \{\gamma\}$ de getalwaarden van $\log \frac{V}{N_i}$, $\log \frac{K}{F}$ constant en de gezamenlijke waarde der sommen verdubbelt zich dus; daarentegen groeit de uitdrukking I aan tot meer dan het dubbele van zijn bedrag wegens het daarin voorkomen van $X! Y! Z!$ Vergel. hierbij § 9.

²⁾ In de gebruikelijke afleidingen laat men Ω weg (zie b.v. PLANCK, Thermodynamik. 4 Aufl. § 237). Bij de vergelijking van de entropie met den „logarithmus der waarschijnlijkheid” geeft dit dan aanleiding tot allerlei onduidelijkheden. [Vergel. § 9.]

§ 6. De kinetische en de thermodynamische berekening tegenover elkaar gesteld. De waarden voor de chemische constanten, die hieruit volgen.

Wij stellen nu het volgende **axioma** op:

Bij gegeven aantallen atomen X, Y, Z , volume V en totale energie E wordt het dissociatie-evenwicht gekenmerkt door die waarden voor de aantallen moleculen, $N_1, N_2, \dots, N_j$, die $\{\gamma\}$ tot een maximum maken.

Laat

$$\delta N_i = v_i \delta Q \quad \text{of} \quad \delta n_i = v_i \delta q \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

één- of andere ¹⁾ mogelijke, d. w. z. met de gegeven aantallen atomen X, Y, Z in overeenstemming zijnde chemische omzetting in ons systeem voorstellen; $v_1, v_2, \dots, v_j$ zijn positieve en negatieve geheele getallen, die het aantal der ontstane en verdwenen moleculen bij de elementaire omzetting aangeven ²⁾.

De kinetische en de thermodynamische afleiding van het dissociatie-evenwicht kunnen dan op de volgende wijze tegenover elkaar worden gesteld:

(kinetisch)	(thermodynamisch)
$\delta \log \{\gamma\} = 0 \quad . \quad . \quad (34)$	$\delta S = 0 \quad . \quad . \quad (34')$
$\delta V = 0, \quad \delta N_i = v_i \delta Q \quad . \quad (35)$	$\delta V = 0, \quad \delta n_i = v_i \delta q \quad . \quad (35')$
$\delta E = \delta (K + \sum N_i \chi_i) = 0 \quad (36)$	$\delta E = \delta \sum n_i (C_i T + b_i) = 0 \quad (36')$

Door invoering van de uitdrukkingen (26), (31) § 5 voor $\log \{\gamma\}$ en S en door uitwerking van het maximumprobleem vinden wij het volgende resultaat (aanvullende noot II).

$\sum v_i \log N_i = (\log V) \sum v_i + \sum v_i \log a_i' \quad \left \quad \sum v_i \log n_i = (\log V) \sum v_i + \frac{1}{R} \sum v_i (\chi_i - C_i - R) \right.$	$- \frac{F}{2K} \sum v_i \chi_i + \left(\log \frac{2K}{F} \right) \sum v_i \frac{f_i}{2} \quad (37) \quad \left \quad - \frac{1}{RT} \sum v_i b_i + (\log T) \cdot \frac{1}{R} \sum v_i C_i \quad (37')$
---	--

Wij willen in (37') V uitdrukken door den totalen druk van het gasmengsel p met behulp van de vergelijking

$$pV = RT \sum n_i \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

¹⁾ Tusschen de moleculen van het mengsel zijn in 't algemeen meerdere verschillende omzettingen mogelijk, waarvan ieder is gekenmerkt door een bijzonder systeem getallen $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_j$.

Om het dissociatie-evenwicht volkomen vast te leggen, d.w.z., om het benodigde aantal vergelijkingen tusschen de evenwichtconcentraties te vinden, moeten wij alle verschillende omzettingen [variates] beschouwen. [Vergel. M. PLANCK, Thermodynamik § 247].

²⁾ M. PLANCK, Thermodynamik, § 244.

Verder zetten wij in (37)

$$K = F \cdot \frac{rT}{2}, \quad pV = rT \sum N_i \quad . \quad . \quad . \quad (39)^1$$

en voeren wij in plaats van de grootheden N_i , (n_i) de „concentraties”

$$c_i = \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \dots + N_j} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_j} \quad . \quad . \quad (40)$$

in.

Wij vinden dan

$$\left. \begin{aligned} \sum v_i \log c_i &= -(\log p) \sum v_i \\ + \sum v_i \log a_i' - \frac{1}{rT} \sum v_i \chi_i \\ + (\log rT) \sum v_i \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \end{aligned} \right\} (41) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum v_i \log c_i &= -(\log p) \sum v_i \\ + \frac{1}{R} \sum v_i (\chi_i + R \log R - C_i - R) \\ - \frac{1}{RT} \sum v_i b_i + (\log T) \frac{1}{R} \sum v_i (C_i + R) \end{aligned} \right\} (41')$$

Vergelijkten wij (41') met (41), dan vinden wij, wanneer wij letten op (12)—(14), § 3, voor „de chemische constanten”

$$a_i = \chi_i + R \log R - C_i - R \quad . \quad . \quad . \quad (42)$$

de volgende vergelijking:

$$\frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i \left\{ \log a_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \log r \right\} \quad . \quad . \quad (43)^2$$

wat ook geschreven kan worden als:

$$\frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i a_i \quad . \quad . \quad . \quad (44)$$

waarin

$$a_i = \log a_i' + \left(\frac{f_i}{2} + 1 \right) \log r \quad . \quad . \quad . \quad (45)$$

is, d.i. volgens (30) en (25)

¹⁾ Deze beide vergelijkingen moeten eigenlijk als *definities* voor de grootheden p en T gelden, want het fasegebied in de „ γ -ruimte”, dat bij de gegeven V , E en $N_1, N_2, \dots, N_f$ behoort, bevat naast MAXWELL-BOLTZMANNSCHE toestandsverdelingen ook zulke, die daarvan sterk afwijken, en waarvoor dus de begrippen „druk en temperatuur van het gas” in 't geheel geen beteekenis hebben. De overweldigende meerderheid der fasenpunten van dit gebied levert evenwel MAXWELL-BOLTZMANNSCHE verdelingen, en zulke, die onmiddellijk in de buurt daarvan liggen, en voor deze gelden de betrekkingen (39), wanneer men onder p en T de gebruikelijke thermodynamische grootheden verstaat.

²⁾ Het lid met $\log r$ is afkomstig van $\log rT$ uit vergel. (41).

$$\left. \begin{aligned} a_i &= \log \left[\frac{4\pi \cdot 2\pi}{\sigma_i} \sqrt{M_i^3 P_i Q_i R_i} \left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h} \right)^6 r \right] \\ a_i &= \log \left[\frac{4\pi}{\sigma_i} \sqrt{M_i^3 P_i^2} \left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h} \right)^5 r \right] \\ a_i &= \log \left[\sqrt{M_i^3} \left(\frac{\sqrt{2\pi r}}{h} \right)^3 r \right] \end{aligned} \right\} \dots (46)$$

voor meer-, twee- en éénatomige moleculen.

§ 7. Opmerkingen over onbepaald blijvende additieve bijdragen van de atomen tot de chemische constanten van het molecuul.

Wij kunnen met de moleculen van de door ons beschouwde soorten zeer veel verschillende chemische omzettingen tot stand brengen, die elk gekenmerkt zijn door een ander systeem getallen $v_1, v_2, \dots, v_j$ ¹⁾.

Zoodoende vinden wij steeds een bijbehorende vergelijking voor de chemische constanten van deze moleculen:

$$\frac{1}{R} \sum v_i a_i = \sum v_i \alpha_i \dots (47)$$

Desalniettemin worden daardoor de grootheden α_i niet volledig bepaald. Voor iedere mogelijke chemische omzetting moeten namelijk de overeenkomstige getallen $v_1, v_2, \dots, v_j$ voldoen aan de vergelijkingen:

$$\sum v_i \xi_i = 0, \quad \sum v_i \eta_i = 0, \quad \sum v_i \zeta_i = 0 \dots (48)$$

Daaruit volgt: Voor iedere willekeurige chemische omzetting wordt aan de bijbehorende vergelijking (47) voldaan door te stellen:

$$\frac{a_i}{R} = \alpha_i + \xi_i u + \eta_i v + \zeta_i w \dots (49)$$

bij nog volkomen willekeurig blijvende waarden voor de getallen u, v, w , d. w. z. de chemische constante van een molecuul is volledig bepaald tot op additieve constanten na, die ingevoerd worden door de afzonderlijke atomen in het molecuul, en die door deze medegenomen worden bij chemische omzettingen²⁾. Bij de bepaling van het dissociatie-

¹⁾ Zie noot 1 in § 6.

²⁾ De entropieconstanten K_i bezitten natuurlijk precies denzelfden graad van bepaaldheid en, onbepaaldheid. Deze zelfde onbepaaldheid blijft bestaan, wanneer wij de chemische constanten met behulp van de dampspanning afleiden (Vergel. aanvullende noot III) en ook dan, wanneer men op de wijze van BOLTZMANN de vergelijking

$$S^* - S = r [\log \{\gamma^*\} - \log \{\gamma\}]$$

evenwicht vallen deze onbepaalde constanten weg, omdat het daarbij slechts aankomt op de grootheid $\sum v_i a_i$, zooals wij hebben gezien.

§ 8. De beteekenis van de „symmetriegetallen σ_i ” van de moleculen voor het dissociatie-evenwicht.

Laat het volgende schematische voorbeeld er toe dienen, om duidelijker te doen zien, welke rol door de symmetrie-getallen σ_i in het dissociatie-evenwicht wordt gespeeld.

Laten de atomen van de chemische elementen A en B in het dissociatie-evenwicht de volgende molecuul-soorten vormen:



met de volgende concentraties, traagheidsmomenten, potentieele energieën en symmetrie-getallen:

$$\left. \begin{array}{cccc} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 \\ 0 & 0 & P_3 & P_4 \\ 0 & 0 & \chi_3 & \chi_4 \\ 1 & 1 & 1 & 2 \end{array} \right\} \quad (51)$$

Beschouwen wij de omzettingen:



zoo verkrijgen wij twee dissociatie-vergelijkingen van de volgende gedaante:

$$\frac{c_3}{c_1^2 c_2} = G P_3 e^{-\frac{\chi_3}{rT}} \quad \frac{c_4}{c_1^2 c_2} = \frac{1}{2} G P_4 e^{-\frac{\chi_4}{rT}} \quad (53)$$

want in de bijbehorende dissociatie-vergelijkingen zijn alle grootheden gelijk behalve $P_3 \neq P_4$, $\chi_3 \neq \chi_4$ en $\sigma_3 \neq \sigma_4$ (de grootheid G bevat alle gemeenschappelijke grootheden).

Wanneer dus b.v. bij benadering $P_3 = P_4$, $\chi_3 = \chi_4$ was, dan zouden wij bij benadering vinden:

$$\frac{c_3}{c_4} = 2, \quad \quad (54)$$

d.w.z. de concentratie van de asymmetrische moleculen is bij benadering dubbel zoo groot, als die van de symmetrische.

er bij nemen zou. De aantallen der moleculen $N_1^*, N_2^*, \dots N_j^*$; en $N_1, N_2, \dots N_j$ moeten ook hier immers aan betrekkingen van de gedaante

$$N_i^* - N_i = v_i \Delta Q \quad (\text{vergel. (33) § 6}).$$

voldoen, opdat de overgang in overeenstemming met het aantal aanwezige atomen X, Y, Z zal zijn. Maar, om redenen, die in § 9 nader zijn besproken, kunnen wij niet besluiten, om in plaats van de vergelijking van BOLTZMANN te gebruiken:

$$S = r \log \{ \gamma \}.$$

§ 9. Kritische opmerkingen over eenige verwante afleidingen van de chemische constanten.

Terwijl door BOLTZMANN de vergelijking:

$$S_2 - S_1 = r \log \frac{W_2}{W_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (59)$$

wordt gebruikt, gebruiken PLANCK en in aansluiting aan hem talrijke andere schrijvers de vergelijking:

$$S = r \log W. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

en zelfs gaf, naar het schijnt, juist het theorema van NERNST de directe aanleiding er toe, om aan vergelijking (60) boven vergelijking (59) de voorkeur te geven, omdat het eenerzijds voor de berekening van S een natuurlijken nul-toestand aangaf, anderzijds voor de berekening van W een natuurlijke eenheidsmaat leverde: een willekeurige toestand van het systeem bij $T=0$.

Bij de meeste berekeningen van de chemische constanten blijft het nog een bijzonder duister punt, hoe de „thermodynamische waarschijnlijkheid” van een gas afhangt van het aantal moleculen van het gas.

Wij willen in het kort aangeven, hoe deze onopgehelderde kwestie samenhangt met het feit, dat aan vergelijking (60) de voorkeur wordt gegeven¹⁾. Vóór alles neemt men als toegegeven aan, dat de entropie van het gas tweemaal zoo groot moet worden genomen, wanneer men het aantal moleculen en het volume tegelijk tweemaal zoo groot neemt. Nu is de entropie-toename bij één of ander proces in een gas van tweemaal zooveel moleculen inderdaad tweemaal zoo groot als de overeenkomstige entropietoename in het oorspronkelijke gas. Heeft het echter een zin de *entropie zelf* tweemaal zoo groot te noemen en *daardoor het entropie-verschil tusschen het verdubbelde en het enkelvoudige gas vast te leggen*? Door welk omkeerbaar proces wil men dan uit een hoeveelheid gas de dubbele hoeveelheid vormen en dat zou toch noodzakelijk zijn om het entropie-verschil $\int \frac{dQ}{T}$

thermodynamisch duidelijk te definiëren. Wegens vergelijking (59) staat men dan voor het moeilijke probleem, op de één of andere wijze te moeten verkrijgen, dat de „thermodynamische waarschijnlijkheid” van de dubbele hoeveelheid van een gas gelijk aan het

¹⁾ O. STERN heeft voor korten tijd opgemerkt: „De moeilijkheid bij deze afleiding bestaat in het invoeren van de grootheid N , dat op tamelijk willekeurige wijze geschiedt.” (Z. f. Elektroch. 25 (1919), p. 79 rechts bovenaan).

vierkant van de „thermodynamische waarschijnlijkheid” van de enkelvoudige hoeveelheid wordt¹⁾).

Om hier tot een werkelijk helder inzicht te geraken, moet men teruggaan tot de vergelijking van BOLTZMANN en deze toepassen op een omkeerbaar proces, waarbij de aantallen der moleculen zich veranderen.

Wij willen nu nog iets nader de verhouding bespreken tusschen onze wijze van behandeling en anderen die het nauwst met de onze verwant zijn²⁾.

Daarbij gaat het bij ons in het bijzonder om de wijze, hoe in de verschillende methoden de termen $N_i \log N_i$ tot stand komen. In onze behandeling zijn zij afkomstig uit den combinatorischen factor:

$$\mathfrak{P} = \frac{X! Y! Z!}{N_1! N_2! \dots N_j! \sigma_1^{N_1} \sigma_2^{N_2} \dots \sigma_j^{N_j}} \dots \dots \dots (61)$$

Beschouwt men nu niet, zooals wij hebben gedaan, een *gasmengsel* maar *één enkel gas* bestaande uit éénatomige³⁾ moleculen, dan wordt de combinatorische factor gereduceerd tot:

$$\mathfrak{P} = \frac{X!}{X!} = 1 \dots \dots \dots (62)$$

Hoe waren dan echter de schrijvers, die zich beperkten tot de beschouwing van één enkel gas, in staat, een „thermodynamische waarschijnlijkheid” te berekenen, waarvan de logarithmus een bruikbare entropie-formule oplevert? D. w. z. hoe spelen zij het klaar, dat de entropie niet den term:

$$R \log V \text{ maar } R \log \frac{V}{n_i} \dots \dots \dots (63)$$

bevat?

1. O. SACKUR⁴⁾ bereikt het doel, dat hij nastreeft, door een bijzondere quantiseering van de beweging der gasmoleculen; wij kunnen

¹⁾ Zie, wat wij in de noot (1) en (2) § 5 zeggen over de grootheden Ω en I , die bij onze behandeling in de entropie en $\log \{\gamma\}$ optreden.

²⁾ Wat de behandelingswijze van LENZ (Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen, Teubner 1914, p. 125) en KEESOM (Phys. Ztschr. 14 (1913), p. 212) betreft, die de methode van P. DEBIJE voor vaste lichamen overbrengen op gassen, verwijzen wij naar de besprekingen, die H. A. LORENTZ (Versl. Kon. Ak. v. Wet. Amst. 23 (1) (1914) p. 515, § 6 — Proceedings Amsterdam 19, (1917) p. 737) en O. STERN (Ztschr. für Elektrochemie, 25 (1919), p. 79 Abschnitt C, slot) daarvan geven.

³⁾ Hetzelfde geldt voor een gas met meeratomige moleculen, waarvan voor de moleculen $\sigma = 1$ is.

⁴⁾ Annalen d. Physik, 40, p. 76 (1913).

zeggen dat hij quantiseert, zoo alsof ieder molecuul afzonderlijk in een cel van het volume $\frac{V}{N_i}$ was opgesloten.

2. M. PLANCK ¹⁾ vindt eveneens voor den term (63) eerst daardoor de goede gedaante, doordat hij de phasenruimte van de moleculen (μ -ruimte) in des te grootere „elementair gebieden” verdeelt, naarmate het aantal moleculen grooter is ($G = Ng$). Een nadere rechtvaardiging van deze handelwijze en de bepaling van g worden als nog onopgeloste problemen aangeduid. ²⁾

3. H. TETRODE [verhandeling (I)] ³⁾ voorziet de uitdrukking voor de „thermodynamische waarschijnlijkheid” van den factor $\frac{1}{N_i!}$, opdat haar logarithmus de van de entropie overgenomen afhankelijkheid van N_i vertoone. Een combinatorisch bewijs van deze verdeeling door $N!$ wordt evenwel niet gegeven. ⁴⁾

AANVULLENDE NOTEN.

I. Toelichting aangaande de keuze van het „ μ - en γ -gewicht”: $\{\mu\}$ en $\{\gamma\}$.

Wij willen de definities van $\{\mu\}$ en $\{\gamma\}$ aan de hand van een veel eenvoudiger voorbeeld duidelijk maken:

Beschouwen wij eerst een PLANCK'schen resonator. Zijn phase q, p moet volgens de hypothese der quanta of in $q = p = 0$ of op één

¹⁾ M. PLANCK, Wärmestrahlung, 2 Aufl. § 126, § 133.

²⁾ M. PLANCK, Theorie der Wärmestrahlung, 2 Aufl. p. 131.

„ „ Vorträge der Wolfskehl-Stiftung 1913 in Göttingen (Teubner 1914) p. 7; Phys. Zeitschr. 14 (1913), p. 258.

In een latere verhandeling (Sitzber. d. Preuss. Akad., Berlin, 1916, p. 653—667) komt PLANCK nog eens op de vraag terug, waarbij hij de permutabiliteit van de moleculen in aanmerking neemt, maar hij beschouwt zelf zijn uiteenzetting daar ter plaatse § 5 niet als een combinatorisch bewijs van zijn bepaling der elementair-gebieden.

³⁾ Ann. d. Phys. 38, p. 434 (1912).

⁴⁾ H. A. LORENTZ, (Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam 23 (1) (1914, p. 515, — Proceedings Amsterdam 19, (1917), p. 737), vestigt daarop aan het eind van § 5 de aandacht. H. TETRODE komt naar aanleiding van de opmerking van LORENTZ in zijn verhandeling (II) — waarin hij de nieuwe afleiding met behulp van het proces der verdamping geeft — in een aanhangsel nog eens op zijn eerste afleiding terug. Toch verklaart hij ook hier weer, — en nu slechts uitvoeriger —, dat de deeling door $N_i!$ noodig is, opdat men de gewenschte afhankelijkheid der entropie van N_i verkrijge. — P. SCHERRER, Gött. Nachr. 1916, p. 154 beroept zich bij dezelfde gelegenheid zonder eenige nadere toelichting op GIBBS, Statistical Mechanics.

van de PLANCK'sche ellipsen $\varepsilon = h\nu$, $2h\nu$, ... liggen. Zooals bekend is, sluiten 2 opeenvolgende ellipsen een ring in van den vlakte-inhoud:

$$\iint dq dp = h \dots \dots \dots (64)$$

De klassieke theorie zou alle punten van het platte vlak toelaten, en aan een willekenrig gebied in het platte vlak zijn vlakte-inhoud $\iint dq dp$ als zijn gewicht toekennen. Het ligt dan voor de hand, in de statistische berekeningen van de theorie der quanta aan ieder van de ellipsen en *in het bijzonder ook aan het punt $q = p = 0$* het gewicht h toe te kennen. Daar het bij alle statistische berekeningen ten slotte altijd alleen op de relatieve gewichten aankomt, is het bij deze vaststelling in de allereerste plaats van beteekenis, dat men aan alle ellipsen een gelijk, en ook van de natuur van den resonator (bv. van zijn ν) onafhankelijk gewicht toekent¹⁾.

Juist de keuze van h voor dit gewicht levert in verband met (64) het volgende voordeel op: Begrenst men in het q - p -vlak een gebied, dat een groot aantal ellipsen bevat, dan valt het totale gewicht van alle ellipsen, die in het gebied liggen, wegens (64) samen met den vlakte-inhoud van dit gebied²⁾.

Beschouwen wij nu verder een materieel punt, dat in de ruimte elastisch aan een evenwichtsstand gebonden is en wel anisotroop. Laat het punt evenwijdig aan de coördinaat-assen q_1, q_2, q_3 zijn hoofdtrillingen uitvoeren met de nog zeer sterk verschillende trillingsgetallen:

$$\nu_1 \ll \nu_2 \ll \nu_3 \dots \dots \dots (65)$$

Het μ -punt van het systeem in de zes dimensionale μ -ruimte $(q_1, \dots, p_3)$ is dan door de hypothese der quanta aan de volgende beperkingen onderworpen: zijn projectie op het coördinaat-vlak q_1, p_1 moet op een PLANCK'sche ellips vallen. Voor de projecties op de vlakken q_2, p_2 ; q_3, p_3 geldt het analoge. Beperkt men de totale energie

¹⁾ De keuze van het gewicht moet aan zekere beperkingen onderworpen worden, wanneer de statistische theorie niet in tegenspraak wil komen met de tweede hoofdwet. (Zie P. EHRENFEST, Phys. Zeitschr. **15** (1914), p. 657; Ann. d. Phys. **51** (1916), p. 340, § 8 — Versl. Kon. Ak. v. Wetensch. Amsterdam, **25** (1) (1916), p. 423, § 8 — Proceedings Amsterdam **19** (2 part) (1917), p. 576, § 8. — De boven gegeven definitie voldoet aan deze beperkende voorwaarden. Zie ook A. EINSTEIN, Ber. d. deut. phys. Ges. 1916, **16**, p. 1826.

²⁾ Men vindt dan ook b.v. voor voldoende hooge temperatuur zeer ten naaste bij

$$\sum_0^{\infty} h e^{-\frac{\varepsilon_n}{rT}} = \int_{-\infty}^{+\infty} dp dq e^{-\frac{\varepsilon}{rT}}.$$

E tot een interval van 0 tot aan een matige waarde, dan zal wegens (65) q_1, p_1 nog op zeer vele verschillende ellipsen kunnen liggen (voor dezen vrijheidsgraad volgen de energie-trappen $\varepsilon_1=0, h\nu_1, 2h\nu_1, \dots$ zeer dicht op elkaar), daarentegen kan q_2, p_2 slechts op eenige ellipsen liggen, terwijl q_3, p_3 wellicht geheel aan de plaats $q_3 = p_3 = 0$ zal zijn gebonden.

Bestond er geen beperking door de hypothese der quanta, dan zou men met BOLTZMANN aan één of ander gebied van de μ -ruimte als „gewicht” eenvoudig zijn „volume”

$$\int \dots \int dq_2 \dots dp_3 \dots \dots \dots (66)$$

toekennen.

Wij kennen nu aan elk gebied, waarvan de drie projecties drie PLANCK'sche ellipsen zijn, het gewicht

$$h^3 \dots \dots \dots (67)$$

toe. Het gezamenlijke gewicht van alle fasen, die het μ -punt kan aannemen, wanneer men de energie een bovenste grens niet laat overschrijden, is dan:

$$\{\gamma\} = \sum_{\tau_1} \sum_{\tau_2} \sum_{\tau_3} h^3, \dots \dots \dots (68)$$

waarbij de sommen moeten worden uitgestrekt over alle quanta-getallen, die de eerste, tweede en derde vrijheidsgraad kan aannemen. Bij een matige bovenste grens voor de energie zou volgens het bovengezegde τ_1 kunnen stijgen van 0 tot aan hoge waarden, en de

overeenkomstige som dus door $\iint dq_1 dp_1$ vervangen mogen worden; τ_2 daarentegen zou tot nul beperkt blijven, en de overeenkomstige som zou zich dus tot het eerste lid h reduceeren. Het wordt dus:

$$\{\gamma\} = \iint dq_1 dp_1 \cdot (\sum_{\tau_2} h) \cdot h; \dots \dots \dots (69)$$

al naarmate men de bovenste grens voor de energie laat toenemen of laat afnemen (de tweede vrijheids-grad laat overgaan van half werkzaam zijn naar volledig werkzaam zijn of onwerkzaam zijn), volgt daaruit:

$$\{\gamma\} = \int \dots \int dq_1 dp_1 dq_2 dp_2 \cdot h = h^{3-2} \int \dots \int dq_1 \dots dp_1 \dots \dots \dots (70)$$

of:

$$\{\gamma\} = \iint dq_1 dp_1 \cdot h \cdot h = h^{3-1} \iint dq_1 dp_1 \dots \dots \dots (71)$$

Wij zien, dat er in de exponent van h van het oorspronkelijke totale

aantal der vrijheidsgraden, slechts die overblijven, welke onwerkzaam zijn. De andere factoren h zijn door de integralen opgeslorpt.

II. Berekeningen bij § 6 behoorende.

Wij hadden :

$$\left. \begin{aligned} \log \{ \gamma \} &= I + \sum N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i' \right] \\ &- \sum N_i (\log N_i - 1) - \frac{F}{2} \left[\log \frac{F}{2} - 1 \right] \end{aligned} \right\} . \quad (72)$$

Laten wij deze uitdrukking varieeren, terwijl wij in aanmerking nemen, dat :

$$\delta V = 0, \quad \delta N_i = v_i \delta Q, \quad \delta E = \delta K + \sum \chi_i \delta N_i = 0, \quad . \quad (73)$$

waarbij wij de laatste vergelijking, voorzien van een multiplicator $(-\theta)$ bij de variatie van $\log \{ \gamma \}$ voegen, dan vinden wij :

$$\left. \begin{aligned} 0 = \delta \log \{ \gamma \} - \theta \delta E &= \frac{\delta K}{K} \sum N_i \frac{f_i}{2} + \sum \delta N_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i' \right] \\ &- \delta Q \sum v_i \log N_i - \left(\log \frac{F}{2} \right) \delta Q \cdot \sum v_i \cdot \frac{f_i}{2} - \theta \delta K - \theta \delta Q \cdot \sum v_i \chi_i \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

Door de coëfficiënt van δK nul te stellen, vinden wij allereerst :

$$\theta = \frac{F}{2K}; \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (75)$$

Door de coëfficiënt van δQ nul te stellen, vinden wij :

$$\sum v_i \log N_i = \sum v_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log K + \log \alpha_i' - \frac{f_i}{2} \log \frac{F}{2} - \theta \chi_i \right], \quad (76)$$

of volgens (75) na een kleine herleiding :

$$\sum v_i \log N_i = \sum v_i \left[\log V + \frac{f_i}{2} \log \frac{2K}{F} + \log \alpha_i' - \frac{F}{2K} \chi_i \right], \quad . \quad (77)$$

q. e. d.

De thermodynamische berekening heeft een volkomen analoog verloop.

III. Afleiding van de formule voor de dampspanning bij lage temperaturen.

Het verdampingsevenwicht bij zeer lage temperaturen kan met volkomen analoge middelen worden berekend als het dissociatie-evenwicht. Laten er zich in het volume V weder X, Y, Z atomen bevinden, die echter nu geassocieerd mogen zijn in $N + N'$ meer-

atomige moleculen van één enkele soort van de samenstelling ξ, n, ζ met de massa's en traagheidsmomenten M, P, Q, R en het symmetriegetal σ ; laten er N van dezen in dampvorm aanwezig zijn (potentiele energie $= N\chi$) en N' gecondenseerd tot een kristal (potentiele energie $= N'\chi'$).

Ten opzichte van de moleculen in dampvorm willen wij weder de veronderstellingen I en II van § 1 maken. Wij breiden dit voor de atomen in het kristal uit door de volgende veronderstelling:

III. „In de berekeningen worden de bewegingen van de atomen in het kristal als afwezig beschouwd”¹⁾.

Voor het $\{\gamma\}$ -gewicht van den verdampingstoestand (N, N') vinden wij dan ²⁾:

$$\{\gamma\} = \frac{X! Y! Z!}{N! \sigma} h^3 (X+Y+Z) - 6N V N \cdot \frac{1}{\Gamma(3N)} \cdot (\sqrt{2K\pi})^{6N} \cdot (4\pi \cdot 2\pi \sqrt{M^3 PQR}), \quad (78)$$

waarin

$$K = E - \Sigma (N\chi + N'\chi') \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (79)$$

Anderzijds zijn de entropie en de energie van het systeem gegeven door

$$S = \overline{Q} + n \left\{ C \log T + R \log \frac{V}{n} + \alpha \right\} + n's_0' \quad . \quad . \quad (80)^3$$

$$E = n \{ CT + b \} + n' b' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (81)$$

Laat het verdampings-evenwicht gekenmerkt zijn door

$$\delta \log \{\gamma\} = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (82)$$

bij de nevenvoorwaarden:

$$\delta V = 0, \quad \delta E = 0, \quad \delta N + \delta N' = 0, \quad . \quad . \quad . \quad (83)$$

¹⁾ Ook deze veronderstelling is niet als een natuurkundige hypothese bedoeld, doch alleen als een benadering ter vereenvoudiging van de berekening (vergel.

noot 5, § 1). Zij komt overeen met de verwaarloozing van $\int_0^T \frac{C'}{T} dT$ voor vaste lichamen (zie M. PLANCK, *Thermodynamik*, 4 Aufl., § 288, vergel. (270)) bij de thermodynamische afleiding van de formule voor de dampspanning bij lage temperaturen.

²⁾ De veranderingen van type [A] hebben ook hier weer alleen betrekking op de translaties en rotaties van de moleculen van den damp, terwijl zij de atomen in het kristal in rust laten. Derhalve treedt ook geen nieuwe soort van interne permutaties op en kan dus ook niet zoo iets als een factor N' in den noemer er bijkomen.

³⁾ Het laatste lid moet eigenlijk $n's'$ zijn; maar wij verwaarloozen met PLANCK

$\int_0^T \frac{C'}{T} dT$.

dan vinden wij een bepaalde vergelijking voor N' als functie van V en K ; zetten wij hierin:

$$K = 3N \cdot rT \quad V = N \cdot \frac{rT}{p} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (84)$$

dan vinden wij:

$$\log p = -\frac{\chi - \chi'}{rT} + 4 \log T + \alpha_i \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (85)$$

waarin α hetzelfde beteekent als α_i in (46).

De thermodynamische berekening levert:

$$\log p = -\frac{b-b'}{RT} + \frac{C_p}{R} \log T + \frac{a-s'_0}{R}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (86)$$

waarin ter verkorting is gesteld:

$$\chi - C_p + R \log R = a \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (87)$$

Door vergelijking der formules (85) en (86) vinden wij:

$$\frac{a}{R} = \alpha + \frac{s'_0}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (88)$$

of voor moleculen van verschillende soort:

$$\frac{a_i}{R} = \alpha_i + \frac{s'_{0i}}{R} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (89)$$

Het theorema van NERNST geeft voor iedere mogelijke chemische omzetting ($v_1, v_2, \dots, v_j$) de vergelijking:

$$\sum v_i s'_{0i} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (90)$$

waaraan wordt voldaan door

$$s'_{0i} = \xi_i u' + \eta_i v' + \zeta_i w' \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (91)$$

voor volkomen willekeurig blijvende waarden u', v', w' .

Men ziet dus, dat de berekening van de chemische constanten met behulp van de formule voor de dampspanning en het theorema van NERNST juist zulke bijdragen van de atomen onbepaald laat, als onze afleiding uit het dissociatie-evenwicht.