

## Zur Quantelung des idealen einatomigen Gases<sup>1)</sup>.

Von E. Fermi in Florenz.

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Wenn der Nernstsche Wärmesatz auch für das ideale Gas seine Gültigkeit behalten soll, muß man annehmen, daß die Gesetze idealer Gase bei niedrigen Temperaturen von den klassischen abweichen. Die Ursache dieser Entartung ist in einer Quantelung der Molekularbewegungen zu suchen. Bei allen Theorien der Entartung werden immer mehr oder weniger willkürliche Annahmen über das statistische Verhalten der Moleküle, oder über ihre Quantelung gemacht. In der vorliegenden Arbeit wird nur die von Pauli zuerst ausgesprochene und auf zahlreiche spektroskopische Tatsachen begründete Annahme benutzt, daß in einem System nie zwei gleichwertige Elemente vorkommen können, deren Quantenzahlen vollständig übereinstimmen. Mit dieser Hypothese werden die Zustandsgleichung und die innere Energie des idealen Gases abgeleitet; der Entropiewert für große Temperaturen stimmt mit dem Stern-Tetrodeschen überein.

In der klassischen Thermodynamik wird die Molekularwärme (bei konstantem Volumen)

$$c = \frac{3}{2} k T \quad (1)$$

gesetzt. Will man aber den Nernstschen Wärmesatz auch auf das ideale Gas anwenden können, so muß man (1) bloß als eine Näherung für große Temperaturen ansehen, da  $c$  im Limes für  $T = 0$  verschwinden muß. Man ist deshalb genötigt, anzunehmen, daß die Bewegung der Moleküle idealer Gase gequantelt sei; diese Quantelung äußert sich bei niedrigen Temperaturen durch gewisse Entartungserscheinungen, so daß sowohl die spezifische Wärme als auch die Zustandsgleichung von ihren klassischen Ausdrücken abweichen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, eine Methode für die Quantelung des idealen Gases darzustellen, welche nach unserem Erachten möglichst unabhängig von willkürlichen Annahmen über das statistische Verhalten der Gasmoleküle ist.

In neuerer Zeit wurden zahlreiche Versuche gemacht, die Zustandsgleichung idealer Gase festzustellen<sup>2)</sup>. Die Zustandsgleichungen der verschiedenen Verfasser und unsere unterscheiden sich voneinander und

<sup>1)</sup> Vgl. die vorläufige Mitteilung, *Lincei Rend.* (6) **3**, 145, 1926.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. A. Einstein, *Berl. Ber.* 1924, S. 261; 1925, S. 318; M. Planck, *ebenda* 1925, S. 49. Unsere Methode ist der Einsteinschen insofern verwandt, als die Annahme der statistischen Unabhängigkeit der Moleküle bei beiden Methoden verlassen wird, obgleich die Art der Abhängigkeit bei uns ganz anders ist wie bei Einstein, und das Endergebnis für die Abweichungen von der klassischen Zustandsgleichung sogar entgegengesetzt gefunden wird.

von der klassischen Zustandsgleichung  $pV = NkT$  durch Glieder, welche nur bei sehr niedrigen Temperaturen und großen Drucken beträchtlich werden; leider sind die Abweichungen der realen Gase von den idealen gerade unter diesen Umständen am größten, so daß die an sich gar nicht unbedeutenden Entartungserscheinungen bisher nicht beobachtet werden konnten. Es ist jedenfalls nicht unmöglich, daß eine tiefere Kenntnis der Zustandsgleichungen der Gase gestatten wird, die Entartung von den übrigen Abweichungen von der Gleichung  $pV = NkT$  zu trennen, so daß eine experimentelle Entscheidung zwischen den verschiedenen Entartungstheorien möglich wird.

Um die Quantenregeln auf die Bewegung der Moleküle unseres idealen Gases anwenden zu können, kann man verschiedenartig verfahren; das Endergebnis bleibt jedoch immer dasselbe. Z. B. können wir uns die Moleküle in ein parallelepipedisches Gefäß mit elastisch reflektierenden Wänden eingeschlossen denken; dadurch wird die Bewegung des zwischen den Wänden hin und her fliegenden Moleküls bedingt periodisch und kann deshalb quantisiert werden; allgemeiner kann man sich die Moleküle in ein derartiges äußeres Kraftfeld eingesetzt denken, daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde; die Annahme, daß das Gas ideal ist, erlaubt uns, die mechanischen Wirkungen der Moleküle aufeinander zu vernachlässigen, so daß ihre mechanische Bewegung sich nur unter dem Einfluß der äußeren Kraft vollzieht. Es ist jedoch ersichtlich, daß die unter der Annahme der vollständigen Unabhängigkeit der Moleküle voneinander ausgeführte Quantelung der Molekularbewegungen nicht hinreichend ist, uns Rechenschaft von der erwarteten Entartung zu geben. Das erkennt man am besten an dem Beispiel der in einem Gefäß eingeschlossenen Moleküle dadurch, daß, wenn die linearen Dimensionen des Gefäßes wachsen, die Energiewerte der Quantenzustände jedes einzelnen Moleküls immer dichter werden, so daß für Gefäße makroskopischer Dimensionen bereits jeder Einfluß der Diskontinuität der Energiewerte praktisch verschwindet. Dieser Einfluß hängt außerdem von dem Volumen des Gefäßes ab, auch wenn die Zahl der im Gefäß enthaltenen Moleküle so gewählt wird, daß die Dichte konstant bleibt.

Durch eine quantitative Berechnung dieses Sachverhaltes<sup>1)</sup> kann man sich überzeugen, daß man nur dann eine Entartung der erwarteten Größenordnung erhält, wenn man das Gefäß so klein wählt, daß es im Mittel nur noch ein Molekül enthält.

---

<sup>1)</sup> E. Fermi, *Nuovo Cim.* **1**, 145, 1924.

Wir sprechen deshalb die Vermutung aus, daß zur Quantelung idealer Gase eine Zusatzregel zu den Sommerfeldschen Quantenbedingungen nötig sei.

Nun wurde kürzlich von W. Pauli<sup>1)</sup>, im Anschluß an eine Arbeit von E. C. Stoner<sup>2)</sup>, die Regel aufgestellt, daß, wenn in einem Atom ein Elektron vorhanden ist, dessen Quantenzahlen (die magnetischen Quantenzahlen eingeschlossen) bestimmte Werte haben, so kann im Atom kein weiteres Elektron existieren, dessen Bahn durch dieselben Zahlen charakterisiert ist. Mit anderen Worten ist eine Quantenbahn (in einem äußeren magnetischen Felde) bereits von einem einzigen Elektron vollständig besetzt.

Da diese Paulische Regel sich in der Deutung spektroskopischer Tatsachen als äußerst fruchtbar erwiesen hat<sup>3)</sup>, wollen wir versuchen, ob sie nicht etwa auch für das Problem der Quantelung idealer Gase brauchbar sei.

Wir werden zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist, und daß die Anwendung der Paulischen Regel uns erlaubt, eine vollständig konsequente Theorie der Entartung idealer Gase darzustellen.

Wir werden also im folgenden annehmen, daß höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen in unserem Gase vorhanden sein kann; als Quantenzahlen kommen dabei nicht nur die Quantenzahlen in Betracht, welche die inneren Bewegungen des Moleküls, sondern auch die Zahlen, welche seine Translationsbewegung bestimmen.

Zuerst müssen wir unsere Moleküle in ein passendes äußeres Kraftfeld einsetzen, so daß ihre Bewegung bedingt periodisch werde. Das kann auf unendlich viele Weisen geschehen; da aber das Resultat von der Wahl des Kraftfeldes nicht abhängt, wollen wir die Moleküle einer zentralen elastischen Anziehung nach einem festen Punkte  $O$  (Koordinatensprung) unterwerfen, so daß jedes Molekül einen harmonischen Oszillator bilden wird. Diese Zentralkraft wird unsere Gasmenge in der Umgebung von  $O$  halten; die Gasdichte wird mit der Entfernung von  $O$  abnehmen und für unendliche Entfernung verschwinden. Sei  $\nu$  die Eigenfrequenz der Oszillatoren, dann ist die auf die Moleküle wirkende Kraft durch

$$4 \pi^2 \nu^2 m r$$

gegeben, wo  $m$  die Masse der Moleküle und  $r$  ihre Entfernung von  $O$  darstellt. Die potentielle Energie der Anziehungskraft ist dann

$$u = 2 \pi^2 \nu^2 m r^2. \quad (1)$$

1) W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.

2) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.

3) Vgl. z. B. F. Hund, ZS. f. Phys. **33**, 345, 1925.

Die Quantenzahlen des von einem Molekül gebildeten Oszillators seien  $s_1, s_2, s_3$ . Zur Charakterisierung des Moleküls sind eigentlich diese Quantenzahlen nicht hinreichend, denn dazu müßte man auch die Quantenzahlen der inneren Bewegungen angeben. Wir wollen uns aber auf einatomige Moleküle beschränken, und weiter wollen wir annehmen, daß alle in unserem Gase vorkommenden Moleküle sich im Grundzustand befinden, und daß dieser Zustand einfach (magnetisch unzerlegbar) ist. Dann brauchen wir uns um die inneren Bewegungen nicht zu kümmern, und wir können unsere Moleküle einfach als Massenpunkte ansehen. Die Paulische Regel lautet deshalb für unseren Fall: Es kann in der ganzen Gasmenge höchstens ein Molekül mit vorgegebenen Quantenzahlen  $s_1, s_2, s_3$  vorhanden sein.

Die totale Energie dieses Moleküls wird durch

$$w = h\nu(s_1 + s_2 + s_3) = h\nu s \quad (2)$$

gegeben. Die totale Energie kann deshalb ein beliebiges ganzzahliges Vielfaches von  $h\nu$  sein; der Wert  $sh\nu$  kann jedoch auf viele Weisen realisiert werden. Jede Realisierungsmöglichkeit entspricht einer Lösung der Gleichung

$$s = s_1 + s_2 + s_3, \quad (3)$$

wo  $s_1, s_2, s_3$  die Werte 0, 1, 2, 3, ... annehmen können. Bekanntlich hat Gleichung (3)

$$Q_s = \frac{(s+1)(s+2)}{2} \quad (4)$$

Lösungen. Die Energie Null kann deshalb nur auf eine einzige Art realisiert werden, die Energie  $h\nu$  auf drei, die Energie  $2h\nu$  auf sechs usw. Ein Molekül mit der Energie  $sh\nu$  werden wir einfach ein „ $s$ “-Molekül nennen.

Nach unseren Annahmen können nun in der ganzen Gasmenge höchstens  $Q_s$  „ $s$ “-Moleküle vorkommen; also höchstens ein Molekül mit der Energie Null, höchstens drei Moleküle mit der Energie  $h\nu$ , höchstens sechs mit der Energie  $2h\nu$  usw.

Um die Folgen dieses Tatbestandes klar übersehen zu können, wollen wir den extremen Fall betrachten, daß die absolute Temperatur unseres Gases Null sei. Sei  $N$  die Zahl der Moleküle. Beim absoluten Nullpunkt muß sich das Gas in dem Zustand kleinster Energie befinden. Wäre nun keine Einschränkung für die Zahl der Moleküle einer gegebenen Energie vorhanden, so würde sich jedes Molekül im Zustand der Energie Null ( $s_1 = s_2 = s_3 = 0$ ) befinden. Nach dem Vorhergehenden kann aber höchstens ein Molekül mit der Energie Null vorkommen; wäre deshalb

$N = 1$ , so würde das einzige Molekül beim absoluten Nullpunkt den Zustand der Energie Null besetzen; wäre  $N = 4$ , so würde ein Molekül den Zustand der Energie Null, die drei übrigen die drei Plätze mit der Energie  $h\nu$  besetzen; wäre  $N = 10$ , so würde sich ein Molekül am Platze mit der Energie Null befinden, drei andere an den drei Plätzen mit der Energie  $h\nu$ , und die sechs übrigen in den sechs Plätzen mit der Energie  $2h\nu$  usw.

Beim absoluten Nullpunkt zeigen deshalb die Moleküle unseres Gases eine Art schalenförmigen Aufbau, der eine gewisse Analogie zur schalenartigen Anordnung der Elektronen in einem Atom mit mehreren Elektronen aufweist.

Wir wollen jetzt untersuchen, wie sich eine gewisse Energiemenge

$$W = E h \nu \quad (5)$$

( $E =$  ganze Zahl) zwischen unseren  $N$  Molekülen verteilt.

Sei  $N_s$  die Zahl der Moleküle, die sich in einem Zustand mit der Energie  $s h \nu$  befinden. Nach unseren Annahmen ist

$$N_s \leq Q_s. \quad (6)$$

Man hat weiter die Gleichungen

$$\sum N_s = N, \quad (7)$$

$$\sum s N_s = E, \quad (8)$$

welche ausdrücken, daß die Gesamtzahl bzw. die Gesamtenergie der Moleküle gleich  $N$  bzw.  $E h \nu$  ist.

Jetzt wollen wir die Zahl  $P$  solcher Anordnungen unserer  $N$  Moleküle berechnen, daß sich  $N_0$  auf Plätzen mit der Energie Null,  $N_1$  auf Plätzen mit der Energie  $h\nu$ ,  $N_2$  auf Plätzen mit der Energie  $2h\nu$  usw. befinden. Zwei Anordnungen sollen dabei als gleich angesehen werden, wenn die von den Molekülen besetzten Plätze dieselben sind; zwei Anordnungen, welche sich nur durch eine Permutation der Moleküle auf ihren Plätzen unterscheiden, sind deshalb als eine gleiche Anordnung anzusehen. Würde man zwei solche Anordnungen als verschieden ansehen, so würde man  $P$  mit der Konstante  $N!$  multiplizieren müssen; man könnte aber leicht einsehen, daß dies auf das folgende keinen Einfluß haben würde. Im oben erklärten Sinne ist die Zahl der Anordnungen von  $N_s$  Molekülen auf den  $Q_s$  Plätzen der Energie  $s h \nu$  durch

$$\binom{Q_s}{N_s}$$

gegeben. Wir finden deshalb für  $P$  den Ausdruck

$$P = \binom{Q_0}{N_0} \binom{Q_1}{N_1} \binom{Q_2}{N_2} \dots = \prod \binom{Q_s}{N_s}. \quad (9)$$

Man bekommt die wahrscheinlichsten Werte der  $N_s$ , indem man das Maximum von  $P$  mit den Einschränkungen (7) und (8) sucht. Durch Anwendung des Stirlingschen Satzes kann man, mit für unseren Fall genügender Annäherung, schreiben:

$$\log P = \sum \log \binom{Q_s}{N_s} = - \sum \left( N_s \log \frac{N_s}{Q_s - N_s} + Q_s \log \frac{Q_s - N_s}{Q_s} \right). \quad (10)$$

Wir suchen also die Werte der  $N_s$ , welche (7) und (8) genügen, und für welche  $\log P$  ein Maximum wird. Man findet:

$$\alpha e^{-\beta s} = \frac{N_s}{Q_s - N_s},$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  Konstante darstellen. Die vorige Gleichung gibt uns:

$$N_s = Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}. \quad (11)$$

Die Werte von  $\alpha$  und  $\beta$  können durch die Gleichung (7) und (8) bestimmt werden, oder umgekehrt kann man  $\alpha$  und  $\beta$  als gegeben ansehen; dann bestimmen (7) und (8) die Gesamtzahl und die Gesamtenergie unserer Moleküle. Wir finden nämlich

$$\left. \begin{aligned} N &= \sum_0^{\infty} Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \\ \frac{W}{h\nu} = E &= \sum_0^{\infty} s Q_s \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Die absolute Temperatur  $T$  des Gases ist eine Funktion von  $N$  und  $E$  oder auch von  $\alpha$  und  $\beta$ . Diese Funktion kann nach zwei Methoden bestimmt werden, welche jedoch zum selben Resultat führen. Man könnte z. B. nach dem Boltzmannschen Prinzip die Entropie

$$S = k \log P$$

setzen und dann die Temperatur nach der Formel

$$T = \frac{dW}{dS}$$

berechnen. Diese Methode hat jedoch, wie alle auf dem Boltzmannschen Prinzip beruhenden Methoden, den Nachteil, daß man für ihre Anwendung einen mehr oder weniger willkürlichen Ansatz für die Zustandswahrscheinlichkeit braucht. Wir ziehen deshalb vor, folgendermaßen zu verfahren: Beachten wir, daß die Dichte unseres Gases eine Funktion der Ent-

fernung ist, welche für unendliche Entfernung verschwindet. Für unendlich großes  $r$  werden deshalb auch die Entartungserscheinungen aufhören, und die Statistik unseres Gases in die klassische übergehen. Insbesondere muß für  $r = \infty$  die mittlere kinetische Energie der Moleküle  $3 k T/2$  werden, und ihre Geschwindigkeitsverteilung in die Maxwell'sche übergehen. Wir können also die Temperatur aus der Geschwindigkeitsverteilung in dem Gebiet unendlich kleiner Dichte bestimmen; und da die ganze Gasmenge auf konstanter Temperatur ist, werden wir zugleich die Temperatur auch für die Gebiete hoher Dichte kennen. Zu dieser Bestimmung werden wir uns sozusagen eines Gasthermometers mit einem unendlich verdünnten idealen Gase bedienen.

Zuerst müssen wir die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen  $L$  und  $L + dL$  in der Entfernung  $r$  berechnen. Die totale Energie dieser Moleküle wird nach (1) zwischen

$$L + 2 \pi^2 v^2 m r^2 \quad \text{und} \quad L + 2 \pi^2 v^2 m r^2 + dL$$

liegen. Nun ist die totale Energie eines Moleküls gleich  $shv$ . Für unsere Moleküle muß  $s$  deshalb zwischen  $s$  und  $s + ds$  liegen, wo

$$s = \frac{L}{hv} + \frac{2 \pi^2 v m}{h} r^2, \quad ds = \frac{dL}{hv}. \quad (13)$$

Betrachten wir jetzt ein Molekül, dessen Bewegung durch die Quantenzahlen  $s_1, s_2, s_3$  charakterisiert ist. Seine Koordinaten  $x, y, z$  sind durch

$$\left. \begin{aligned} x &= \sqrt{Hs_1} \cos(2\pi vt - \alpha_1), & y &= \sqrt{Hs_2} \cos(2\pi vt - \alpha_2), \\ z &= \sqrt{Hs_3} \cos(2\pi vt - \alpha_3) \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

als Funktionen der Zeit gegeben. Dabei ist

$$H = \frac{h}{2 \pi^2 v m} \quad (15)$$

gesetzt worden;  $\alpha_1, \alpha_2$  und  $\alpha_3$  bedeuten Phasenkonstanten, welche mit gleicher Wahrscheinlichkeit jedes beliebige Wertesystem annehmen können. Hieraus und aus den Gleichungen (14) folgt, daß  $|x| \leq \sqrt{Hs_1}$ ,  $|y| \leq \sqrt{Hs_2}$ ,  $|z| \leq \sqrt{Hs_3}$ , und daß die Wahrscheinlichkeit, daß  $x, y, z$  zwischen den Grenzen  $x$  und  $x + dx$ ,  $y$  und  $y + dy$ ,  $z$  und  $z + dz$  liegen, folgenden Ausdruck hat:

$$\frac{dx dy dz}{\pi^3 \sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}}.$$

Wenn wir nicht die einzelnen Werte von  $s_1, s_2, s_3$ , sondern nur ihre Summe kennen, so ist unsere Wahrscheinlichkeit durch

$$\frac{1}{Q_s} \frac{dx dy dz}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(Hs_1 - x^2)(Hs_2 - y^2)(Hs_3 - z^2)}} \quad (16)$$

ausgedrückt; die Summe ist auf alle ganzzahligen Lösungen der Gleichung (3) zu erstrecken, die den Ungleichungen

$$H s_1 \geq x^2, \quad H s_2 \geq y^2, \quad H s_3 \geq z^2$$

genügen. Wenn wir die Wahrscheinlichkeit (16) mit der Anzahl  $N_s$  der „s“-Moleküle multiplizieren, so bekommen wir die Zahl der „s“-Moleküle, die im Volumenelement  $dx dy dz$  enthalten sind. Unter Berücksichtigung von (11) finden wir also, daß die Dichte der „s“-Moleküle am Orte  $x, y, z$  durch

$$n_s = \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \frac{1}{\pi^3} \sum \frac{1}{\sqrt{(H s_1 - x^2)(H s_2 - y^2)(H s_3 - z^2)}}$$

gegeben ist. Für hinreichend großes  $s$  kann man die Summe durch ein zweifaches Integral ersetzen; nach Ausführung der Integrationen finden wir

$$n_s = \frac{2}{\pi^2 H^2} \frac{\alpha e^{-\beta s}}{1 + \alpha e^{-\beta s}} \sqrt{H s - r^2}.$$

Mit Benutzung von (13) und (15) finden wir jetzt, daß die Dichte der Moleküle mit einer kinetischen Energie zwischen  $L$  und  $L + dL$  am Orte  $x, y, z$  folgenden Ausdruck hat:

$$n(L) dL = n_s ds = \frac{2\pi (2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L} dL \frac{\alpha e^{-\frac{2\pi^2 v m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h v}}}{1 + \alpha e^{-\frac{2\pi^2 v m \beta r^2}{h}} e^{-\frac{\beta L}{h v}}}. \quad (17)$$

Diese Formel muß mit dem klassischen Ausdruck des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes verglichen werden:

$$n^*(L) dL = K \sqrt{L} dL e^{-L/kT}. \quad (17')$$

Man sieht dann, daß im Limes für  $r = \infty$  (17) in (17') übergeht, wenn man nur

$$\beta = \frac{h v}{k T} \quad (18)$$

setzt. Jetzt kann (17) folgendermaßen geschrieben werden:

$$n(L) dL = \frac{(2\pi)(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{L} dL \frac{A e^{-L/kT}}{1 + A e^{-L/kT}}, \quad (19)$$

wo

$$A = \alpha e^{-\frac{2\pi^2 v^2 m r^2}{k T}} \quad (20)$$

Die Gesamtdichte der Moleküle in der Entfernung  $r$  wird jetzt

$$n = \int_0^\infty n(L) dL = \frac{(2\pi m k T)^{3/2}}{h^3} F(A), \quad (21)$$



wo gesetzt worden ist:

$$F(A) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{A \sqrt{x} e^{-x} dx}{1 + A e^{-x}}. \quad (22)$$

Die mittlere kinetische Energie der Moleküle in der Entfernung  $r$  ist

$$\bar{L} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} L n(L) dL = \frac{3}{2} kT \frac{G(A)}{F(A)}, \quad (23)$$

wo

$$G(A) = \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{A x^{3/2} e^{-x} dx}{1 + A e^{-x}}. \quad (24)$$

Mittels (21) kann man  $A$  als Funktion von Dichte und Temperatur bestimmen; wenn man den gefundenen Wert in (19) und (23) einsetzt, so bekommt man die Geschwindigkeitsverteilung und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als Funktion von Dichte und Temperatur.

Zur Aufstellung der Zustandsgleichung wenden wir den Virialsatz an. Nach diesem ist der Druck durch

$$p = \frac{2}{3} n \bar{L} = nkT \frac{G(A)}{F(A)} \quad (25)$$

gegeben; der Wert von  $A$  ist wieder aus (21) als Funktion von Dichte und Temperatur zu entnehmen.

Ehe wir weitergehen, wollen wir einige mathematische Eigenschaften der eingeführten Funktionen  $F(A)$  und  $G(A)$  darstellen.

Für  $A \leq 1$  kann man beide Funktionen durch die konvergierenden Reihen

$$\left. \begin{aligned} F(A) &= A - \frac{A^2}{2^{3/2}} + \frac{A^3}{3^{3/2}} - \dots, \\ G(A) &= A - \frac{A^2}{2^{5/2}} + \frac{A^3}{3^{5/2}} - \dots \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

darstellen. Für großes  $A$  hat man die asymptotischen Ausdrücke

$$\left. \begin{aligned} F(A) &= \frac{4}{3 \sqrt{\pi}} (\log A)^{3/2} \left[ 1 + \frac{\pi^2}{8 (\log A)^2} + \dots \right], \\ G(A) &= \frac{8}{15 \sqrt{\pi}} (\log A)^{5/2} \left[ 1 + \frac{5 \pi^2}{8 (\log A)^2} + \dots \right]. \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Es gilt weiter die Beziehung

$$\frac{dG(A)}{F(A)} = d \log A. \quad (28)$$

Wir müssen noch eine andere, durch die Beziehungen

$$P(\Theta) = \Theta \frac{G(A)}{F(A)}, \quad F(A) = \frac{1}{\Theta^{3/2}} \quad (29)$$

definierte Funktion  $P(\Theta)$  einführen. Für sehr großes bzw. sehr kleines  $\Theta$  kann  $P(\Theta)$  mit den Näherungsformeln

$$\left. \begin{aligned} P(\Theta) &= \Theta \left\{ 1 + \frac{1}{2^{5/2} \Theta^{3/2}} + \dots \right\} \\ \text{bzw.} \\ P(\Theta) &= \frac{3^{2/3} \pi^{1/3}}{5 \cdot 2^{1/3}} \left\{ 1 + \frac{5 \cdot 2^{2/3} \pi^{4/3}}{3^{7/3}} \Theta^2 + \dots \right\} \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

berechnet werden. Mit Benutzung von (29), (28), (27) erkennt man weiter, daß

$$\int_0^\Theta \frac{dP(\Theta)}{\Theta} = \frac{5}{3} \frac{G(A)}{F(A)} - \frac{2}{3} \log A. \quad (31)$$

Wir sind jetzt imstande, aus der Zustandsgleichung (25) und der Gleichung (28) den Parameter  $A$  zu eliminieren, und wir finden den Druck und die mittlere kinetische Energie der Moleküle als explizite Funktionen von Dichte und Temperatur:

$$p = \frac{h^2 n^{5/3}}{2 \pi m} P \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right), \quad (32)$$

$$\bar{L} = \frac{3}{2} \frac{h^2 n^{2/3}}{2 \pi m} P \left( \frac{2 \pi m k T}{h^2 n^{2/3}} \right). \quad (33)$$

Im Grenzfall schwacher Entartung ( $T$  groß und  $n$  klein) nimmt die Zustandsgleichung folgende Form an:

$$p = n k T \left\{ 1 + \frac{1}{16} \frac{h^3 n}{(\pi m k T)^{3/2}} + \dots \right\}. \quad (34)$$

Der Druck ist also größer als nach der klassischen Zustandsgleichung ( $p = n k T$ ). Für ein ideales Gas mit dem Atomgewicht von Helium, bei  $T = 5^\circ$  und einem Druck von 10 Atm. beträgt der Unterschied etwa 15 Proz.

Im Grenzfall großer Entartung nehmen (32) und (33) die Form

$$p = \frac{1}{20} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2 n^{5/3}}{m} + \frac{2^{4/3} \pi^{3/3}}{3^{5/3}} \frac{m n^{1/3} k^2 T^2}{h^2} + \dots \quad (35)$$

$$\bar{L} = \frac{3}{40} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2 n^{2/3}}{m} + \frac{2^{1/3} \pi^{3/3}}{3^{2/3}} \frac{m k^2 T^2}{h^2 n^{2/3}} + \dots \quad (36)$$

an. Man erkennt hieraus, daß die Entartung einen Nullpunktsdruck und eine Nullpunktsenergie zur Folge hat.

Aus (36) kann man auch die spezifische Wärme für tiefe Temperaturen berechnen. Man findet

$$c_v = \frac{d\bar{L}}{dT} = \frac{2^{4/3} \pi^{8/3} m k^2 T}{3^{2/3} h^2 n^{2/3}} + \dots \quad (37)$$

Man erkennt, daß die spezifische Wärme beim absoluten Nullpunkt verschwindet, und zwar daß sie für tiefe Temperaturen der absoluten Temperatur proportional ist.

Zuletzt wollen wir zeigen, daß unsere Theorie zum Stern-Tetrodeschen Wert für die absolute Entropie des Gases führt. Durch Anwendung von (33) findet man in der Tat

$$S = n \int_0^T \frac{d\bar{L}}{T} = \frac{3}{2} n k \int_0^{\Theta} \frac{P'(\Theta) d\Theta}{\Theta}.$$

(31) gibt uns jetzt

$$S = n k \left\{ \frac{5}{2} \frac{G(A)}{F(A)} - \log A \right\}, \quad (38)$$

wo der Wert von  $A$  wieder aus (21) zu entnehmen ist. Für hohe Temperaturen finden wir deshalb mit Anwendung von (26)

$$A = \frac{n h^3}{(2 \pi m k T)^{3/2}}, \quad \frac{G(A)}{F(A)} = 1.$$

(38) gibt uns dann

$$\begin{aligned} S &= n k \left\{ \log \frac{(2 \pi m k T)^{3/2}}{n h^3} + \frac{5}{2} \right\} \\ &= n k \left\{ \frac{3}{2} \log T - \log n + \log \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{3/2} e^{5/2}}{h^3} \right\}, \end{aligned}$$

was mit dem Entropiewert von Stern und Tetrode übereinstimmt.