

Bemerkung
betreffs der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase;
von P. Ehrenfest.

(Eingegangen am 27. Mai 1913.)

§ 1. Herr EUCKEN hat den Abfall der spezifischen Wärme des Wasserstoffes bei tiefen Temperaturen verfolgt¹⁾. Unterhalb $T = 60^\circ$ verhält sich Wasserstoff praktisch schon wie ein einatomiges Gas. Die Herren EINSTEIN und STERN²⁾ haben die Frage diskutiert, wie sich der von EUCKEN gefundene Abfall vom Standpunkt der Quantentheorie deuten ließe. Sie behandeln das rotierende Molekül als einen PLANCKschen Resonator mit veränderlicher Frequenz ν : die Winkelgeschwindigkeit $2\pi\nu$ des Moleküles (Dipoles) soll eben desto größer sein, je größere (kinetische) Energie das Molekül gerade besitzt

$$\varepsilon = \frac{L}{2} (2\pi\nu)^2. \quad 1)$$

Bezeichnet

$$P_I = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad 2)$$

bzw.

$$P_{II} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{h\nu}{2} \quad 3)$$

die Totalenergie, die nach der älteren bzw. der neueren Theorie von PLANCK ein Oszillator von der Frequenz ν bei der Temperatur T hat, so setzen EINSTEIN und STERN

$$\varepsilon = \frac{L}{2} (2\pi\nu)^2 = P(\nu, T). \quad 4)$$

¹⁾ Sitzber. preuß. Akad., S. 141, 1912.

²⁾ Ann. d. Phys. 40, 551, 1913.

So wird jedem T ein ganz bestimmtes ν zugeordnet. Setzt man gerade dieses $\nu(T)$ in 4) ein, so erhält man:

$$\varepsilon = \frac{L}{2} [2\pi\nu(T)]^2. \quad 5)$$

Die Differentiation nach T gibt dann den Beitrag c_R , welchen die Rotation des Moleküls um eine Achse zur spezifischen Wärme des Wasserstoffs liefert.

Legt man bei diesem Gange der Rechnung das ältere PLANCKsche $P_I(\nu, T)$ zugrunde, so erhält man einen c_R -Verlauf, der bei tiefen Temperaturen grell den EUCKENschen Messungsergebnissen widerspricht: die c_R -Kurve zeigt dann bei $T=0$ eine vertikale Tangente, statt sich außerordentlich stark an die horizontale Achse anzuschmiegen, wie das Experiment verlangt.

Ein derartiges Anschmiegen und zwar unendlich hoher Ordnung trat aber sofort ein, wenn der Rechnung das neuere PLANCKsche $P_{II}(\nu, T)$ zugrunde gelegt wurde; wenn also auch der Rotationsbewegung des Moleküles eine bestimmte „Nullpunktsenergie“ zugeschrieben wird. Der so berechnete c_R -Verlauf zeigte dann auch bei den höheren Temperaturen (196°, 300°) leidlich guten Anschluß an die von EUCKEN angegebenen Zahlen, falls man die einzige noch verfügbare Konstante (das Trägheitsmoment L des Moleküls) so wählte, daß bestmöglicher Anschluß der Kurve an die Messungen bei den tiefen Temperaturen erzielt wurde.

Dieses Ergebnis sehen EINSTEIN und STERN als wesentliches Argument für die Annahme einer Nullpunktsenergie an. Die Autoren weisen darauf hin, daß ihre Art der Rechnung, die jedem T ein ganz bestimmtes ν zuordnet, in statistischer Beziehung noch korrigiert werden müßte: Berücksichtigung der Streuung der ν -Werte um einen häufigsten Wert.

§ 2. Bei diesem Stand der Frage ist es wohl nicht überflüssig, kurz anzugeben, welchen c_R -Verlauf eine bestimmte andere Art der Berechnung liefert, die sich in statistischer Beziehung konsequent bis zu Ende durchführen läßt. Bemerkenswert ist jedenfalls, daß sich dabei das Anschmiegen unendlich hoher

Ordnung an die horizontale Achse (bei $T = 0$) ganz ohne Einführung einer Nullpunktsenergie ergibt. Betrachten wir von den beiden Rotationsbewegungen des H_2 -Moleküls zunächst nur die eine. Dann wollen wir also mit folgenden Annahmen rechnen:

A. Es sind nur solche Rotationsgeschwindigkeiten $2\pi\nu$ möglich, bei denen die kinetische Energie ein ganzzahliges Multiplum von $\frac{h\nu}{2}$ ist¹⁾:

$$\frac{L}{2} (2\pi\nu)^2 = n \frac{h\nu}{2}. \quad (6)$$

Bezeichnet man den Drehungswinkel des Moleküls mit q , das zugehörige Moment $Lq = 2\pi\nu L$ mit p und betrachtet man denjenigen Streifen der p - q -Phasenebene, der zwischen $q = \mp\pi$ liegt, so bestehen also die erlaubten Phasengebiete aus dem Punkt:

$$q = p = 0 \quad (7)$$

und den Streckenpaaren:

$$p = \pm \frac{h}{2\pi}, \pm 2 \frac{h}{2\pi}, \pm 3 \frac{h}{2\pi}, \dots \quad (8)$$

B. Der Punkt $q = p = 0$ und jedes der Streckenpaare 8) sollen bei den statistischen Betrachtungen als „gleichmögliche“ Phasengebiete behandelt werden²⁾.

¹⁾ Herr LORENTZ hat in einer Diskussion auf dem Solvay-Kongreß 1911 (Rapports, p. 447) kurz den Ansatz formuliert: die kinetische Energie der Rotation soll nur ganzzahlige Vielfache von $h\nu$ betragen können. Daß hier der Quantenansatz mit ganzen Vielfachen von $\frac{h\nu}{2}$ statt von $h\nu$ operieren muß, läßt sich aus einem sehr allgemeinen Gesichtspunkt zeigen. Im vorliegenden Anwendungsfall hat übrigens die Wahl zwischen den beiden Ansätzen nur Einfluß auf den Zahlwert, den man aus dem beobachteten Temperaturverlauf der spezifischen Wärme für das molekulare Trägheitsmoment L berechnet.

²⁾ Man nehme einen Augenblick an, daß auf das Molekül (Dipol) ein orientierendes Feld wirkt. Bei sehr kleinen Beträgen der kinetischen Energie würde dann das Molekül sinusförmig pendeln. Die entsprechenden Phasenkurven in der q - p -Ebene wären Ellipsen um den Punkt $q = p = 0$, wie für die PLANCKschen Resonatoren; bei diesen behandelt man aber die Ellipsen als untereinander und mit dem Punkt $q = p = 0$ „gleichmöglich“. Bei größerer kinetischer Energie wird das Molekül sich überschlagen und in einem oder anderen Sinn runderdrehen: die Ellipse hat sich in ein Paar gewellter Kurvenstücke zwischen $q = \mp\pi$ aufgelöst. Bei noch höherer kinetischer

Wir fragen nach der „wahrscheinlichsten“ Verteilung von N Molekülen über diese verschiedenen Phasengebiete, falls die Summe ihrer Rotationsenergien vorgegeben ist. Man rechne in der gewohnten Weise, insbesondere führe man auch die absolute Temperatur nach dem Verfahren von PLANCK als den reziprok genommenen Differentialquotienten von Entropie nach Energie ein. Man erhält dann wie immer:

$$a_n = N \frac{e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} \quad 9)$$

für die Zahl der Moleküle, die auf das Phasengebiet von der Energie ε_n fallen.

$$E_R = \sum a_n \varepsilon_n = N \frac{\sum_0^{\infty} \varepsilon_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_0^{\infty} e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} \quad 10)$$

ist dann die Rotationsenergie, die alle N Moleküle zusammen erhalten. Die individuellen Züge unserer Aufgabe treten nur erst in dem Augenblick hervor, wo wir für die ε_n die (kinetischen) Energiebeträge der Phasengebiete 7) und 8) einsetzen:

$$\varepsilon_n = n^2 \frac{h^2}{8\pi^2 L} \quad 11)$$

Dann sieht man, daß in 10) die Exponenten von e proportional mit n^2 wachsen und nicht proportional mit n , wie dies z. B. in den analogen Formeln für die PLANCK'schen Resonatoren (mit ihrem konstanten ν) der Fall ist¹⁾. Setzt man 11) in 10) ein und differenziert man nach T , um aus E_R das c_R abzuleiten, so

Energie degenerieren diese Kurvenstücke in Streckenpaare 8). — Durch unendliche langsame Abschwächung des orientierenden Feldes kann man alle pendelnden Moleküle „adiabatisch“ in uniform rundlaufende überführen: die Ellipsen um $q = p = 0$ in Streckenpaare 8).

¹⁾ (Anmerkung bei der Korrektur.) Aus einer Bemerkung in der eben erschienenen Arbeit von K. F. HERZFELD zur Elektronentheorie der Metalle, Ann. d. Phys. 41, 27, 1913 — vgl. dort die Fußnote auf S. 33 — ist zu ersehen, daß auch schon Herr STERN in einer noch nicht publizierten Untersuchung zu dieser Gleichung für den Energieinhalt gelangt ist.

erhält man eine Endformel, die sich leicht auf folgende Form bringen läßt:

$$c_R = Nk\sigma^2 \frac{d^2 \lg Q(\sigma)}{d\sigma^2}. \quad (12)$$

Hierbei ist

$$\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 LkT} \quad (13)$$

$$Q(\sigma) = 1 + e^{-\sigma} + e^{-4\sigma} + e^{-9\sigma} + \dots e^{-n^2\sigma} + \dots \quad (14)$$

Da wir bisher nur die Rotation um eine Achse betrachtet haben, müssen wir den Wert 12) noch mit 2 multiplizieren, um den vollen Beitrag c_{2R} zu erhalten, den die beiden Rotationsbewegungen des Moleküls zur spezifischen Wärme liefern:

$$c_{2R} = 2Nk \cdot \sigma^2 \frac{d^2}{d\sigma^2} [\lg Q(\sigma)]. \quad (15)$$

Für große σ (also kleine T) ist die numerische Auswertung mit Hilfe der Reihe 14) sehr bequem. Für kleine σ geht man zu einer umgeformten Reihe über. — $Q(\sigma)$ steht nämlich in folgender einfacher Beziehung zu den JACOBISCHEN Thetafunktionen:

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2} \left[1 + \vartheta_3 \left(0, \frac{i\sigma}{\pi} \right) \right] \quad (16)$$

wo $\vartheta_3(0, \tau)$ die Reihe bezeichnet:

$$\vartheta_3(0, \tau) = 1 + 2 \sum_1^{\infty} e^{n^2\pi i\tau}. \quad (17)$$

Nun gilt aber folgende Transformationsformel¹⁾:

$$\vartheta_3(0, \tau) = \sqrt{\frac{i}{\tau}} \vartheta_3 \left(0, -\frac{1}{\tau} \right), \quad (18)$$

woraus zurück für die Transformation von $Q(\sigma)$ folgt:

$$Q(\sigma) = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} \left[-\frac{1}{2} + Q \left(\frac{\pi^2}{\sigma} \right) \right]. \quad (19)$$

Für kleine σ wird das Argument von $Q \left(\frac{\pi^2}{\sigma} \right)$ bequem groß.

Die ausgezogene Kurve der Figur zeigt den nach 15) berechneten Verlauf von c_{2R} .

¹⁾ Siehe WEIERSTRASS-SCHWARZ: Formeln und Lehrsätze der elliptischen Funktionen, S. 46, Formel 3.

Bemerkungen.

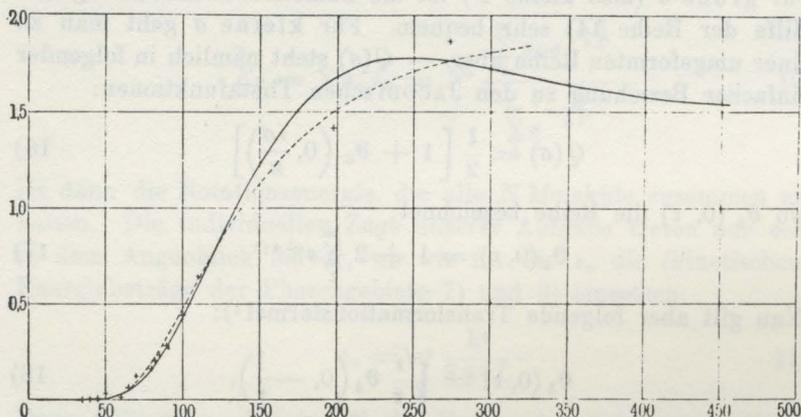
1. Um die berechnete c_{2R} -Kurve bestmöglichst an die EUCKENschen Zahlen bei tiefen Temperaturen anzuschließen, wurde die einzige verfügbare Konstante

$$\sigma T = \frac{h^2}{8 \pi^2 L k} = 570$$

gesetzt. Das liefert für das molekulare Trägheitsmoment L den Wert

$$L = 0,69 \cdot 10^{-40}.$$

2. In der Nähe von $T = 0$ verläuft die c_{2R} -Kurve wie $A T^{-2} e^{-\frac{B}{T}}$. Also Anschmiegen unendlich hoher Ordnung an die horizontale Achse ohne Einführung einer Nullpunktenergie.



3. Für $T = \infty$ nähert sich c_{2R} von unter her asymptotisch dem Equipartitionswert Nk , wie das ja auch bei der spezifischen Wärme der PLANCKschen Resonatoren der Fall ist. Im Gegensatz aber zu dem monoton wachsenden Verlauf der c_v -Werte für die PLANCKschen Resonatoren sieht man hier c_{2R} nach einem anfänglichen Maximum bei etwa 250° abs. (Höhe = $0,89 Nk$) wieder abfallen bis zu einem Minimum bei etwa 550° abs. (Höhe = $0,76 Nk$). Nur erst dann geht c_{2R} endgültig nach Nk hinauf¹⁾. Die noch

¹⁾ Eine derartige „Hemmung“ in der Erreichung des Equipartitionswertes wird wohl auch noch in anderen Fällen eines veränderlichen ν auftreten können; z. B. bei der Übertragung des hier besprochenen Quantenansatzes auf die quasiperiodischen Bewegungen, welche die Moleküle eines idealen Gases infolge der Zusammenstöße untereinander ausführen.

höher liegenden Werte der spezifischen Wärme, welche man aus den Messungen im Temperaturintervall 1700 bis 2700 abs. berechnet hat¹⁾, würden natürlich schon durch die Betätigung weiterer Freiheitsgrade (Schwingungen der Atome gegeneinander, Rotation um die Symmetrieachse) gedeutet werden müssen.

4. Die gestrichelte Kurve in der Figur ist diejenige, die EINSTEIN und STERN auf Grund der Annahme einer „Nullpunktsenergie“ für den c_{2R} -Verlauf angegeben haben.

¹⁾ BJERRUM, ZS. f. Elektrochem. 17, 731, 1911; 18, 104, 1912.