

**11. *Thermodynamische Begründung
des photochemischen Äquivalentgesetzes;
von A. Einstein.***

Im folgenden wird auf wesentlich thermodynamischem Wege gleichzeitig das Wiensche Strahlungsgesetz und das photochemische Äquivalentgesetz abgeleitet. Unter dem letzteren verstehe ich den Satz, daß es zur Zersetzung eines Grammäquivalentes durch einen photochemischen Vorgang der absorbierten Strahlungsenergie $Nh\nu$ bedarf, falls man mit N die Zahl der Moleküle im Gramm-Mol, mit h die bekannte Konstante in Plancks Strahlungsformel, mit ν die Frequenz der wirksamen Strahlung bezeichnet.¹⁾ Das Gesetz erscheint im wesentlichen als eine Konsequenz der Voraussetzung, daß die Zahl der pro Zeiteinheit zersetzten Moleküle der Dichte der wirksamen Strahlung proportional ist; doch ist hervorzuheben, daß die thermodynamischen Zusammenhänge und das Strahlungsgesetz es nicht gestatten, diese Annahme durch eine beliebige andere zu ersetzen, wie am Schlusse der Arbeit kurz gezeigt wird.

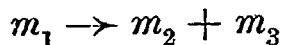
Aus dem Folgenden geht ferner klar hervor, daß das Äquivalentgesetz bzw. die zu demselben führenden Annahmen nur so lange gelten, als die wirksame Strahlung dem Gültigkeitsbereiche des Wienschen Gesetzes angehört. Für solche Strahlung aber ist nun an der Gültigkeit des Gesetzes kaum mehr zu zweifeln.

§ 1. Über das thermodynamische Gleichgewicht
zwischen Strahlung und einem teilweise dissoziierten Gase vom
Standpunkt des Massenwirkungsgesetzes.

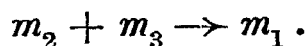
Es sei in einem Volumen V eine Mischung dreier chemisch verschiedener Gase mit den Molekulargewichten m_1, m_2, m_3 .

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 4. (17). p. 132.

vorhanden. n_1 sei die Anzahl g-Mole des ersten, n_2 die des zweiten, n_3 die des dritten Gases.¹⁾ Zwischen diesen drei Molekulararten sei eine Reaktion möglich, darin bestehend, daß ein Molekül erster Art zerfällt in ein Molekül zweiter und ein Molekül dritter Art. Bei thermodynamischem Gleichgewichte besteht gleiche Häufigkeit der Reaktionen



und



Wir wollen den Fall ins Auge fassen, daß der Zerfall von Molekülen m_1 ausschließlich durch die Wirkung der Wärmestrahlung erfolge, und zwar unter der Wirkung eines Teiles der Wärmestrahlung, dessen Frequenz sich wenig von einer gewissen Frequenz ν_0 unterscheidet. Die bei einem derartigen Zerfall im Mittel absorbierte Strahlungsenergie sei ε . In diesem Falle muß umgekehrt bei dem Prozeß der Vereinigung von m_2 und m_3 zu m_1 Strahlung von der Frequenzgegend ν_0 emittiert werden, und zwar ausschließlich Strahlung von der Frequenzgegend ν_0 , und es muß die bei einem Wiedervereinigungsprozeß emittierte Strahlungsenergie im Mittel ebenfalls gleich ε sein, da sonst das Strahlungsgleichgewicht durch die Existenz des Gases gestört würde; denn die Zahl der Zerfallprozesse ist gleich der Zahl der Vereinigungsprozesse.

Besitzt das Gasgemisch die Temperatur T , so wird thermodynamisches Gleichgewicht des Systems jedenfalls bestehen können, wenn die im Raum befindliche Strahlung in der Umgebung der Frequenz ν_0 diejenige (monochromatische) Dichte ρ besitzt, welche zur Wärmestrahlung der Temperatur T gehört. Wir analysieren nun die beiden einander gerade aufhebenden Reaktionen genauer, indem wir über den Mechanismus derselben gewisse Annahmen machen.

Der Zerfall eines Moleküls erster Art geschehe so, wie wenn die übrigen Moleküle nicht da wären (Annahme I). Daraus folgt, daß wir die Zahl der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art deren Anzahl (n_1) unter sonst gleichen Umständen proportional, und daß wir die Zahl der pro Zeiteinheit

1) Natürlich kann eines der Gase mit den Indizes 2 und 3 aus Elektronen bestehen.

zerfallenden Moleküle als von den drei Gasdichten unabhängig anzusetzen haben. Außerdem nehmen wir an, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül erster Art in einem Zeiteilchen zerfalle, der monochromatischen Strahlungsdichte ρ proportional sei (Annahme II).

Hauptsächlich von der zweiten dieser Annahmen muß hervorgehoben werden, daß ihre Richtigkeit durchaus nicht selbstverständlich ist. Sie enthält die Aussage, daß die chemische Wirkung einer auf einen Körper fallenden Strahlung nur von der Gesamtmenge der wirkenden Strahlung abhängt, aber nicht von der Bestrahlungsintensität; die Existenz einer unteren Wirksamkeitsschwelle der Strahlung wird durch diese Annahme vollkommen ausgeschlossen. Wir setzen uns durch letztere in Widerspruch mit den Ergebnissen zweier Arbeiten von E. Warburg¹⁾, durch die ich die Anregung für die vorliegende Arbeit empfang.

Aus den beiden Annahmen folgt, daß die Zahl Z der pro Zeiteinheit zerfallenden Moleküle erster Art gegeben ist durch den Ausdruck

$$(1) \quad Z = A \rho n_1.$$

Der Proportionalitätsfaktor A kann nach dem Gesagten nur von der Gastemperatur T abhängen. Nach dem Vorangehenden gilt die Gleichung auch in dem Falle, daß die Strahlungsdichte ρ (bei der Frequenz ν_0) eine andere ist, als zur Temperatur T des Gases gehört.

Von dem Wiedervereinigungsprozeß nehmen wir an, daß es ein gewöhnlicher Vorgang zweiter Ordnung im Sinne des Massenwirkungsgesetzes sei, daß also die Zahl der pro Volumeneinheit und Zeiteinheit sich bildenden Moleküle erster Art dem Produkt der Konzentrationen n_2/V und n_3/V proportional sei, wobei der Proportionalitätskoeffizient nur von der Gastemperatur, aber nicht von der Dichte der vorhandenen Strahlung abhängt (Annahme III). Die Zahl Z' der sich in der Zeiteinheit bildenden Moleküle erster Art ist also

$$(2) \quad Z' = A' \cdot V \cdot \frac{n_2}{V} \cdot \frac{n_3}{V}.$$

1) E. Warburg, Verh. d. Deutsch. Physik. Ges. 9. p. 24. 1908 und 9. p. 21. 1909.

Das von uns betrachtete, aus Strahlung und Gasgemisch bestehende System befindet sich stets im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn die Zahl Z der Zerfallsprozesse gleich ist der Zahl Z' der Vereinigungsprozesse; denn es bleibt in diesem Falle nicht nur die Menge einer jeden Gasart, sondern auch die Menge der vorhandenen Strahlung ungeändert.¹⁾ Diese Bedingung lautet

$$(3) \quad \frac{\frac{n_2}{V} \frac{n_3}{V}}{\frac{n_1}{V}} = \frac{\eta_2 \eta_3}{\eta_1} = \frac{A}{A'} \varrho,$$

wobei A und A' nur von der Temperatur der Gasmischung abhängen. Eine eigentümliche Konsequenz dieser Betrachtung ist die, daß bei gegebener Gastemperatur und beliebig gegebener Strahlungsdichte (d. h. auch Strahlungstemperatur) ein thermodynamisches Gleichgewicht möglich sein soll. Es liegt aber hierin kein Verstoß gegen den zweiten Hauptsatz, was damit zusammenhängt, daß mit einem Wärmeübergang von der Strahlung zum Gase ein bestimmter chemischer Prozeß zwangsläufig verbunden ist; man kann mit Hilfe des von uns betrachteten Systems kein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren.

§ 2. Thermodynamische Gleichgewichtsbedingung für das im § 1 betrachtete System.

Ist S_s die Entropie der im Volumen V enthaltenen Strahlung, S_g diejenige des Gasgemisches, so muß für jeden der im vorigen Paragraph gefundenen Gleichgewichtszustände die Bedingung bestehen, daß für jede unendlich kleine virtuelle Änderung der Zustände von Strahlung und Gas die Änderung der Gesamtentropie verschwindet. Die zu betrachtende virtuelle Änderung besteht darin, daß die Energiemenge $N\varepsilon$ (aus der Umgebung von v_0) der Strahlung in Energie des Gasgemisches übergeht unter gleichzeitigem Zerfall eines Gasmoleküls (g-Mol) erster Art. Bei einer solchen virtuellen Änderung würde sich die Temperatur des Gemisches um einen nicht zu vernachlässigenden

1) Beim Lesen der Korrektur bemerke ich, daß dieser für das Folgende wesentliche Schluß nur unter der Voraussetzung gilt, daß bei gegebener Gastemperatur ε von ϱ unabhängig ist.

Betrag verändern. Um dies zu vermeiden, denken wir uns in bekannter Weise das Gasgemisch mit einem unendlich großen Wärmereservoir von derselben Temperatur T in dauernder wärmeleitender Verbindung. Bei der virtuellen Änderung ändert sich dann die Temperatur des Gasgemisches nicht; dagegen ist zu berücksichtigen, daß das Wärmereservoir die Energie $-(\delta E_s + \delta E_g)$ bei der virtuellen Änderung in Form von Wärme aufnimmt, falls man mit E_s die Energie der Strahlung, mit E_g diejenige des Gases bezeichnet. Die Gleichgewichtsbedingung lautet deshalb

$$(4) \quad \delta S_s + \delta S_g - \frac{\delta E_s + \delta E_g}{T} = 0.$$

Wir haben nun die einzelnen Glieder dieser Gleichung zu berechnen. Es ist zunächst für die von uns betrachtete virtuelle Änderung

$$\begin{aligned} \delta E_s &= -N\varepsilon, \\ \delta S_s &= -\frac{N\varepsilon}{T_s}, \end{aligned}$$

wenn man mit T_s die zur Strahlungsdichte ρ gehörige Temperatur bezeichnet. Die auf das Gas bezüglichen Variationen berechnen wir nach in der Thermodynamik geläufigen Methoden, wobei wir — was für das Folgende nicht wesentlich ist — die spezifischen Wärmen als von der Temperatur unabhängig behandeln. Man erhält zunächst

$$\begin{aligned} E_g &= \sum n_1 \{c_{v_1} T + b_1\}, \\ S_g &= \sum n_1 \left\{ c_{v_1} \lg T + c_1 - R \lg \frac{n_1}{V} \right\}. \end{aligned}$$

Dabei bedeutet

- c_{v_1} die Wärmekapazität pro g-Mol bei konstantem Volum,
- b_1 die Energie pro g-Mol der 1. Gasart bei $T = 0$,
- c_1 eine Integrationskonstante der Entropie der ersten Gasart.

Aus diesen Gleichungen folgen unmittelbar die folgenden

$$\begin{aligned} \delta E_g &= \sum \delta n_1 \{c_{v_1} T + b_1\}, \\ \delta S_g &= \sum \delta n_1 \left\{ c_{v_1} \lg T + c_1 - R - R \lg \frac{n_1}{V} \right\}, \end{aligned}$$

wobei

$$(4a') \quad \delta n_1 = -1, \quad \delta n_2 = +1, \quad \delta n_3 = +1$$

zu setzen ist. Gleichung (4) nimmt vermöge dieser Gleichungen für die Variationen und der Gleichung (3) die Form an

$$(4a) \quad -\frac{N\varepsilon}{RT_s} + \lg \alpha - \lg \left(\frac{A}{A'} \varrho \right) = 0,$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist

$$(4a'') \quad \lg \alpha = \frac{N\varepsilon}{RT} + \frac{1}{R} \sum \delta n_1 \left\{ c_{v_1} \lg T + c_1 - R - c_{v_1} - \frac{b_1}{T} \right\}.$$

Die mit α bezeichnete Größe ist von T_s unabhängig.

§ 3. Schlußfolgerungen aus der Gleichgewichtsbedingung.

Wir schreiben nun (4a) in der Form

$$(4b) \quad \varrho = \frac{A' \alpha}{A} e^{-\frac{N\varepsilon}{RT_s}}.$$

Da die Beziehung zwischen T_s und ϱ unabhängig sein muß von T , müssen die Größen $A' \alpha / A$ und ε von T unabhängig sein. Da diese Größen auch von T_s unabhängig sind, so sind wir damit zu demjenigen Zusammenhang zwischen ϱ und T_s gelangt, der der Wienschen Strahlungsformel entspricht. Wir schließen hieraus:

Die im § 1 zugrunde gelegten Annahmen über den Verlauf photochemischer Vorgänge sind mit dem empirisch bekannten Gesetze der Wärmestrahlung nur vereinbar, insofern die wirkende Strahlung in den Gültigkeitsbereich des Wienschen Strahlungsgesetzes fällt; in diesem Falle aber ist Wiens Gesetz eine Konsequenz unserer Annahmen.

Schreiben wir Wiens Strahlungsformel unter Einführung der Planckschen Konstanten in der Form

$$\varrho = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT_s}},$$

so sehen wir durch Vergleichung mit (4b), daß die Gleichungen

$$(5) \quad \varepsilon = h \nu_0,$$

$$(6) \quad \frac{A' \alpha}{A} = \frac{8 \pi h \nu_0^3}{c^3}$$

erfüllt sein müssen. Als wichtigste Konsequenz folgt also (5), daß ein Gasmolekül, welches unter Absorption von Strahlung von

der Frequenz ν_0 zerfällt, bei seinem Zerfall (im Mittel) die Strahlungsenergie $h\nu_0$ absorbiert. Wir haben die einfachste Art der Reaktion vorausgesetzt, hätten aber Gleichung (5) auf demselben Wege wie hier auch für andere unter Lichtabsorption vor sich gehende Gasreaktionen ableiten können. Ebenso liegt es auf der Hand, daß die Beziehung in ähnlicher Weise für verdünnte Lösungen bewiesen werden kann. Sie dürfte wohl allgemein gültig sein.

Wir ersetzen ferner mit Hilfe von (6) in (4a'') die Größe α , so erhalten wir mit Berücksichtigung von (3), indem wir zur Abkürzung $\eta_2 \eta_3 / \eta_1 = \alpha$ setzen und Wiens Strahlungsgesetz anwenden

$$\lg \alpha = \frac{N h \nu_0}{R T} - \frac{N h \nu_0}{R T_s} + \frac{1}{R} \sum \delta n_1 \left\{ c_{v_1} \lg T + c_1 - (c_{v_1} + R) - \frac{b_1}{T} \right\}.$$

Diese Gleichung geht für $T = T_s$ in die bekannte Gleichung für das Dissoziationsgleichgewicht für Gase über, ein Beweis dafür, daß die vorstehende Theorie mit der thermodynamischen Theorie der Dissoziation nicht in Widerspruch gerät.

Prag, Januar 1912.

(Eingegangen 18. Januar 1912.)