6

TOEPASSING DER STATISTISCHE MECHANICA VAN GIBBS OP MOLEKULAIR-THEORETISCHE VRAAGSTUKKEN

L. S. ORNSTEIN.

TOEPASSING DER STATISTISCHE MECHANICA VAN GIBBS OP MOLEKULAIR-THEORETISCHE VRAAGSTUKKEN.

STOOMDRUKKERIJ EDUARD IJDO. — LEIDEN.

Toepassing der Statistische Mechanica van Gibbs op molekulair-theoretische vraagstukken.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. J. J. HARTMAN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN

OP

Donderdag 26 Maart 1908, des namiddags te 4 ure,

DOOR

LEONARD SALOMON ORNSTEIN,

GEBOREN TE NIJMEGEN.

LEIDEN — EDUARD IJDO.
1908.

AAN MIJNE OUDERS

Bij het voltooien van dit proefschrift is het mij eene aangename plicht mijn dank te betuigen aan allen die tot mijne akademische ontwikkeling hebben medegewerkt.

U Oud-Hoogleeraren en Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier lessen ik de eer had te volgen, ben ik erkentelijk voor de welwillendheid die ik bij meer dan een gelegenheid van U heb ondervonden.

In het bijzonder dank ik U Hooggeleerde LORENTZ, *Hooggeachte Promotor voor hetgeen ik van U heb geleerd, voor de hulp, de belangstelling en de leiding die mij uwerzijds gedurende mijn studietijd en vooral ook bij de samenstelling van dit proefschrift mocht geworden.*

INHOUD.

INLEIDING.

In zijne in 1902 verschenen „Elementary Principles in Statistical Mechanics" heeft J. Willard Gibbs stellingen afgeleid, die veel overeenkomst met die der thermodynamica vertoonen, en grootheden ingevoerd, die aan de thermodynamische grootheden zooals de temperatuur, de entropie en de vrije energie beantwoorden.

H. A. Lorentz heeft in zijne Abhandlungen über Theoretische Physik, I Bd., pg. 276 (1907) de beschouwingen van Gibbs in eenvoudiger vorm gebracht en doen zien hoe men, eene zekere onderstelling invoerende, niet bij eene analogie met de tweede hoofdwet der thermodynamica behoeft te blijven staan, maar tot eene afleiding daarvan kan geraken.

Hij wijst er op dat de methode in dezen vorm een ruim gebied van toepassing heeft, zooals hij met een enkel voorbeeld toelicht. Ik zal trachten in dit proefschrift verdere voorbeelden te geven van het gebruik dat van de beschouwingswijze van Gibbs kan worden gemaakt.

Daarbij hoop ik te kunnen aantoonen dat deze methode de voordeelen der thermodynamische en der kinetische beschouwingswijze in zich vereenigt.

Aan den eenen kant heeft zij de zoo vruchtbare algemeenheid van de thermodynamica, aan den anderen kant bevredigt zij ons voorstellingsvermogen door het beeld dat zij ons van de verschijnselen geeft.

Het is wellicht mogelijk met behulp der methode van Gibbs de onderstellingen waarvan de kinetische theorie

moet uitgaan in scherpen vorm te brengen, waardoor eenige punten, die ons onbevredigd laten bij de waarschijnlijkheidsbeschouwingen toegepast op een molekulair ongeordend stelsel, nader kunnen worden toegelicht.

Ook over de entropie en de vrije energie in evenwichtstoestanden, en de variatie die gebruikt wordt om de evenwichtsvoorwaarden te bepalen, zal het een en ander kunnen worden opgemerkt. Wanneer men van de vrije energie van het gevarieerde systeem spreekt, beschouwt men vaak eene feitelijk thermodynamisch niet definieerbare grootheid, daar toch in de meeste gevallen de nieuwe toestand geen evenwichtstoestand is. Het zal blijken dat in de statistische beschouwingen eene grootheid voorkomt, die voor elken denkbaren toestand van een stelsel volkomen bepaald, en die voor den evenwichtstoestand een maximum is. Voor dien toestand staat deze grootheid in een eenvoudig verband met de vrije energie der thermodynamica.

HOOFDSTUK I.

Algemeene beschouwingen.

§ 1. De toestand van een mechanisch stelsel met n graden van vrijheid is elk oogenblik door de n algemeene coordinaten en de n snelheden of momenten bepaald. Daar het de bedoeling is, zulk een stelsel als het beeld van een in de natuur voorkomend systeem te beschouwen, zullen wij ons tot conservatieve stelsels bepalen. Zijn de coordinaten gekozen, dan behoeft men om de bewegingsvergelijkingen op te stellen, wat de massaverdeeling en de inwendige krachten betreft, nog slechts de energie als functie van coordinaten en snelheden of momenten te kennen.

Op het stelsel zullen verder krachten werken, die van punten of lichamen buiten het stelsel uitgaan. Zijn ook deze uitwendige krachten conservatief, en wordt het arbeidsvermogen van plaats dat er aan beantwoordt onder de energie van het stelsel begrepen, dan zal deze de coordinaten van de bedoelde lichamen als parameters bevatten. Ik zal aannemen dat deze uitwendige lichamen in rust zijn.

Men kan een systeem als het beschouwde, wat betreft configuratie en bewegingstoestand, door de ligging van een punt in eene $2n$-dimensionale ruimte voorstellen. Wij doen dit door de waarden der n algemeene coordinaten en der n momenten te beschouwen als veranderlijken die een punt in eene $2n$-dimensionale ruimte bepalen. Bij de beweging van het systeem veranderen deze $2n$ waarden. Het punt dat

in de $2n$-dimensionale ruimte het systeem voorstelt, zal daardoor in deze ruimte eene lijn doorloopen. Voor conservatieve systemen ligt deze lijn in de $(2n-1)$-dimensionale ruimte, die bepaald is door de vergelijking

$$\varepsilon = \text{constant}, \tag{1}$$

waarin ε de energie van het systeem voorstelt; wij kunnen deze $(2n-1)$-dimensionale ruimte in overdrachtelijken zin een oppervlak noemen.

Het punt in de $2n$-dimensionale ruimte, dat op de aangegeven wijze een systeem voorstelt, zal ik het voorstellend punt of ook wel het systeempunt noemen

Een eenvoudig voorbeeld moge het gezegde nader ophelderen.

Beschouw een punt dat eene enkelvoudige en rechtlijnige trilling uitvoert. Dit systeem bezit één graad van vrijheid. Het voorstellend punt ligt dus in eene tweedimensionale ruimte.

We hebben voor de coördinaat x de vergelijking

$$x = a \cos p\,t,$$

voor de snelheid $\dot{x}$

$$\dot{x} = -a\,p \sin p\,t,$$

en dus is

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{\dot{x}^2}{p^2\,a^2} = 1.$$

Het voorstellend punt beweegt zich dus op eene ellips, die het in bepaalde richting doorloopt. De baan van het voorstellend punt en de door (1) bepaalde uitgebreidheid vallen voor dit geval samen. Dit moet natuurlijk altijd het geval zijn, wanneer $n = 1$ is. Immers, dan wordt (1) zelf, evenals de baan, eene lijn.

Bij gegeven begintoestand van het stelsel en bij gegeven energiefunctie is de baan van het voorstellend punt in de $2n$-dimensionale ruimte volkomen bepaald, al zal de integratie der bewegingsvergelijkingen veelal niet uit te voeren zijn, De aanvangscondities bepalen de waarde van de constante in de

vergelijking (1), maar er zijn bij gegeven energiefunctie nog zeer verschillende systemen mogelijk, waarvoor de energie eene bepaalde waarde heeft. Deze systemen kunnen alle in punten van de 2 n-dimensionale ruimte voorgesteld worden.

Aan elken toestand van het systeem beantwoordt op deze wijze een bepaald punt van de 2 n-dimensionale ruimte, maar niet altijd zal omgekeerd in elk punt van deze ruimte een systeem van de gegeven energiefunctie kunnen worden voorgesteld. Het stelsel kan namelijk van zoodanigen aard zijn, dat sommige configuratiën zijn uitgesloten. Stel bijv. dat het uit n bolvormige molekulen van onveranderlijke gedaante met de middellijn σ, binnen een vat van gegeven volume besloten bestaat. Neemt men de rechthoekige coordinaten der middelpunten van deze molekulen als de algemeene coordinaten, dan zullen in de 6 n-dimensionale ruimte waarin men dit systeem kan voorstellen, al die punten als systeempunten uitgesloten zijn, waarvoor de waarden van de coordinaten van het middelpunt van een of meer der molekulen niet vereenigbaar zijn met eene ligging van dat molekuul binnen het vat, en ook die punten van de 6 n-dimensionale ruimte, waarvoor de coordinaten van de middelpunten van een of meer paren molekulen voldoen aan de ongelijkheid

$$(x_k - x_l)^2 + (y_k - y_l)^2 + (z_k - z_l)^2 < \sigma^2.$$

Hierin zijn x_k, y_k, z_k de coordinaten van één middelpunt, x_l, y_l, z_l die van een tweede middelpunt.

§ 2. De algemeene coordinaten en de momenten bepalen te zamen datgene wat ik de *phase* van een systeem zal noemen.

Gibbs stelt zich nu een zeer groot aantal systemen zonder eenige wisselwerking naast elkaar voor. We denken ons dat deze systemen *copieën* van elkaar zijn. Ik zal dit eene *verzameling van systemen* of kortweg eene *verzameling* noemen; ook zal ik den term van Gibbs, *ensemble van systemen* gebruiken. De individueele systemen van deze verzameling zullen

wat den aard en het aantal der algemeene coordinaten betreft, en de wijze waarop de energie van de algemeene coordinaten, de momenten en de parameters afhangt, en wat de waarden der uitwendige parameters betreft, volkomen identiek zijn. De phasen waarin de verschillende leden van het ensemble verkeeren, zullen echter op hetzelfde oogenblik zeer verschillend zijn.

Wij stellen de systemen van de verzameling op de boven aangegeven wijze in eene 2 n-dimensionale ruimte voor. Deze ruimte zal ik de *phase-uitgebreidheid* noemen. Zij wordt dan met voorstellende punten gevuld, die zekere banen beschrijven. De baan van een bepaald punt (systeem) is veelal niet met onze mathematische hulpmiddelen te bepalen, terwijl ze vaak, zoo we haar al bepalen konden, voor ons aanschouwingsvermogen te ingewikkeld zou zijn om door ons te worden overzien. Zoo we echter de verzameling uit statistisch gezichtspunt beschouwen, zoo voldoen de veranderingen die zij en dus ook hare 2 n-dimensionale voorstelling ondergaat, aan eenvoudige regels. Voor ons is het voor het oogenblik van belang de voorwaarde waaronder de verzameling stationair is, te kennen. Om deze voorwaarde aan te geven verdeelen wij de 2 n-dimensionale ruimte op de een of andere wijze in elementen. Deze elementen denken wij ons zoo groot, dat ze voldoende speelruimte laten, opdat elk element een groot aantal systeempunten bevat, doch tevens zoo klein, dat van de onderlinge verschillen in phase tusschen de door deze punten voorgestelde systemen kan worden afgezien. De grootte der elementen wordt op de gewone wijze bepaald [1]).

We zullen het aantal systeempunten in elk element in de eerste plaats met de grootte van dat element, en in de tweede plaats met eene functie van de 2 n veranderlijken die het punt waaraan het element gelegen is bepalen, evenredig stellen. Voor elk element wordt dus het aantal systeempunten dat er in gelegen is voorgesteld door het product van de grootte van dat

[1]) Vergelijk bijv. Lorentz, Abh. Bd. I pg. 151. Ueber die Grösze von Gebieten in einer n-fachen Mannigfaltigkeit.

element met een getal, dat we de *systeemdichtheid* of kortweg de *dichtheid* in het element zullen noemen.

Tengevolge van de beweging van de voorstellende punten zal in het algemeen de dichtheid in een bepaald stilstaand element van oogenblik tot oogenblik veranderen. De voorwaarde dat de dichtheid voor *elk* der elementen dezelfde blijft, zoodat de verzameling stelsels statistisch beschouwd voortdurend in denzelfden toestand verkeert, is nu eenvoudig deze: dat de dichtheid kan worden voorgesteld met behulp van functies der $2n$ veranderlijken, die bij de beweging niet veranderen [1]).

§ 3. Ik zal thans verzamelingen beschouwen, waarin de dichtheid alleen van de energie afhangt. Indien in eene verzameling die uit N systemen bestaat, of met andere woorden, waarin N systeempunten over de $2n$-dimensionale ruimte verdeeld zijn, het aantal punten waarvoor de algemeene coordinaten liggen tusschen

$$\begin{array}{c} q_1 \text{ en } q_1 + dq_1 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ q_n \text{ en } q_n + dq_n \end{array}$$

en de momenten tusschen

$$\begin{array}{c} p_1 \text{ en } p_1 + dp_1 \\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot\ \cdot \\ p_n \text{ en } p_n + dp_n \end{array}$$

door

$$N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dq_n \, dp_1 \ldots dp_n \qquad (2)$$

---

[1]) Vergelijk voor het bewijs van deze stelling: Gibbs, l. c. pg. 5 en 32; Lorentz, l.c. pg. 280, J. H. Jeans, The dynamical Theory of Gases, Chap. V pg. 62, (1904); L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, II Th., 3 Abschn.; J. C Maxwell, Coll. Works, II, pg. 717, On Boltzmann's Theorem on the average distribution of energy in a system of material points; A. Einstein, Drude's Ann. Bd. IV, pg. 417 (1902), Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichts und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, en ook Bd. VI, pg. 170 (1903), Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik.

Gelijke beschouwingen als bovenstaande vindt men in al de aangehaalde geschriften.

wordt voorgesteld, zullen we de verzameling eene *kanonische* verzameling of wel een kanonisch ensemble van systemen noemen. N is hier een zeer groot doch eindig getal, Ψ en Θ zijn constanten, die, daar $\frac{\Psi-\varepsilon}{\Theta}$ een onbenoemd getal is, van de dimensie van eene energie zijn.

Gibbs past de theorie der kanonische ensembles toe om analogieën voor de thermodynamische grootheden af te leiden. De grootheid Ψ komt daarbij overeen met de vrije energie der thermodynamica, de grootheid Θ, die Gibbs den *modulus* van het ensemble noemt, met de absolute temperatuur, wanneer men de eenheid van temperatuur zoo kiest, dat een temperatuurverschil de dimensie van eene energie heeft.

De grootheid $\frac{\Psi-\varepsilon}{\Theta}$ wordt door Gibbs „index of probability of the phase" genoemd Haar gemiddelde voor het ensemble met het tegengestelde teeken (vergelijk § 6), is analoog aan de entropie (vergelijk Gibbs l. c. pag. 45 en Chap. XIV).

De toestand van een kanonisch ensemble is stationair daar de dichtheid uitsluitend door bemiddeling van de energie van de veranderlijken afhangt.

Sommeert men de door de formule (2) voorgestelde aantallen over alle elementen der $2n$-dimensionale ruimte, zoo verkrijgt men het totale aantal der systemen, waaruit de betrekking

$$N = N \int e^{\frac{\Psi-\varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dq_n \, dp_1 \ldots dp_n$$

volgt, of

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dq_n \, dp_1 \ldots dp_n. \qquad (3)$$

De integratie moet hierbij over dat gebied der $2n$-dimensionale ruimte uitgestrekt worden waar systemen zijn voorgesteld. Hieruit is bij gegeven Θ, Ψ te berekenen. Ψ hangt behalve van Θ ook nog van de uitwendige parameters af.

§ 4. Ik zal mij bezig houden met stelsels die uit molekulen zijn opgebouwd, daar zulke stelsels werkelijk voorkomende lichamen kunnen voorstellen.

In de eerste plaats is dan het aantal graden van vrijheid zeer groot; uit molekulaire stelsels samengestelde verzamelingen vertoonen dus de eigenschappen die een verzameling uit dien hoofde toekomen.

In de tweede plaats zijn voor de waarneming die systemen van het ensemble niet te onderscheiden, welke men uit elkaar kan verkrijgen door verwisseling van gelijksoortige molekulen met gelijke snelheden, inwendige configuratie en beweging, en ook zulke stelsels niet, waarin zoowel de configuratie als de bewegingstoestand der afzonderlijke molekulen zeer weinig verschillen. Alle dergelijke systemen die niet van elkaar te onderscheiden zijn, zal ik *aequivalente* systemen noemen, eene benaming, die ik, waar het pas geeft, nog wel nader zal toelichten. De *talrijkheid* van een zeker systeem A zal ik het getal noemen, dat aangeeft hoeveel systemen in het ensemble met het systeem A aequivalent zijn.

Het is door Gibbs [1]) aangetoond dat elk kanonisch ensemble, zoo het aantal graden van vrijheid van de systemen waaruit het is opgebouwd, zeer groot is, kan worden geacht voor het overgroote deel te bestaan uit systemen van eene bepaalde kinetische energie, terwijl hij het waarschijnlijk heeft gemaakt, dat ook wat de potentieele energie, en dus wat de totale energie betreft, eene dergelijke stelling geldt. De systeempunten van het ensemble zijn dus op en in de onmiddellijke nabijheid van een oppervlak van constante energie samengedrongen.

Verder zal blijken dat in het ensemble de overgroote meerderheid der systemen kunnen geacht worden aequivalent te zijn. Een dezer vele aan elkander aequivalente systemen zal ik het *meest voorkomende* systeem noemen.

Voor de totale energie heeft Gibbs in hoofdstuk IX van zijn

---

[1]) Gibbs, l. c. Chap. VII, pag. 73.

werk afgeleid dat er minstens ééne waarde der energie bestaat, die in het ensemble maximaal voorkomt. Deze energie is dan tegelijkertijd de energie van het meest voorkomende systeem, doch een systeem dat deze energie vertoont, behoort nog niet altijd tot de meest voorkomende stelsels. Immers men moet bedenken dat een systeem dat niet tot de meest voorkomende stelsels behoort, zeer goed een even groote energie als deze kan hebben.

Ook een microkanonisch ensemble [1]) van systemen bestaat uit groepen van aequivalente systemen, waaronder gewoonlijk één groep voorkomt, die al de andere verre in talrijkheid overtreft. Deze ensembles stemmen met de ergoden van Boltzmann overeen.

Daar de dichtheid in elk vaststaand element van een kanonische verzameling in den loop van den tijd niet verandert, zal het meest voorkomende stelsel op één oogenblik met het meest voorkomende stelsel op elk volgend oogenblik aequivalent zijn, terwijl tevens een systeem dat eenmaal tot de meest voorkomende stelsels behoort, er in de overgroote meerderheid der gevallen toe zal blijven behooren, daar toch de systemen die merkbaar van het meest voorkomende systeem afwijken, oneindig weinig in het ensemble voorkomen. Dit wettigt de hypothese waarvan Lorentz in de geciteerde verhandeling uitgaat: dat we de studie van een lichaam dat in stationairen toestand verkeert, kunnen terugbrengen tot de studie van een *willekeurig* uit eene kanonische verzameling gekozen systeem. De modulus Θ van deze verzameling moet daarbij gelijk zijn aan de in eene geschikte eenheid uitgedrukte absolute temperatuur van het lichaam.

In de verzameling komen ook niet-stationaire systemen voor en men zal dus, zoo men willekeurig een systeem uit het ensemble kiest, ook kans hebben een niet-stationair systeem te krijgen. Elk bepaald systeem heeft in het ensemble eene bepaalde talrijkheid en met deze staat de waarschijnlijkheid in verband, dat

---

[1]) Gibbs, l. c. Chap. X, pg. 115.

men bij willekeurige keuze uit het ensemble het bepaalde systeem verkrijgt. De talrijkheid van het meest voorkomende systeem is echter zoo groot in vergelijking met de talrijkheid van elk ander systeem, dat men af kan zien van de mogelijkheid bij willekeurige keuze uit het ensemble ook niet-stationaire toestanden te verkrijgen.

Toch is het wellicht nog scherper, te zeggen dat de studie van een lichaam in stationairen toestand is terug te brengen tot de beschouwing van het meest voorkomende systeem in eene kanonische verzameling van geschikt gekozen modulus.

Daar verder de grootheden in het meest voorkomende systeem en de hieronder gedefinieerde gemiddelden in kanonische verzamelingen volledig overeenstemmen, kunnen ook deze gemiddelden bij de studie van een werkelijk systeem in stationairen toestand gebruikt worden.

In de molekulaire theorieën wordt menigmaal van de waarschijnlijkheid van verschillende toestanden gesproken. Wij kunnen aan dit woord eene volkomen scherpe beteekenis hechten, wanneer wij de waarschijnlijkheid dat een toestand voorkomt definiceren als het aantal malen dat men dien toestand in een ensemble aantreft, gedeeld door het geheele aantal systemen van het ensemble. Zal deze definitie niets aan bepaaldheid te wenschen overlaten, dan moet men het kanonisch ensemble waarvan gesproken wordt, door het aangeven van den modulus nader vaststellen, want een bepaalde toestand komt voor in elk kanonisch ensemble, onverschillig welke de modulus ook mag zijn, dat uit systemen van den gegeven aard (vorm der energiefunctie) bestaat.

Wat de boven gebezigde uitdrukking betreft, „het aantal malen dat een toestand voorkomt" wij zullen, als wij die gebruiken, aan een waarneembaren toestand denken, zoodat wij er de talrijkheid (in den boven aangegeven zin) van een groot aantal *aequivalente* systemen voor moeten nemen.

Als voorbeeld beschouwen wij een lichaam dat in een niet-stationairen toestand A verkeert. Stel dat dit, zooals in den regel het geval is, na korter of langer tijd in een stationairen

toestand B overgaat. Bij dezen laatsten past (zie boven) een kanonische verzameling van bepaalden modulus Θ, en we kunnen in *dit* ensemble de talrijkheid en dus de waarschijnlijkheid der toestanden A en B aangeven.

§ 5. Wij hebben boven gezegd dat er in de verzameling een systeem bestaat, waarvoor de talrijkheid grooter is dan die van alle daarvan afwijkende systemen van de verzameling.

Er zijn intusschen ook gevallen, waarbij in een kanonisch ensemble de talrijkheid van twee of meer systemen (soorten van systemen) vergeleken met die van weinig er van afwijkende stelsels een maximum is.

Wanneer er twee dergelijke maxima A en B zijn, en A overtreft B zeer veel in talrijkheid, dan is A het meest voorkomende stelsel in het geheele ensemble, en mag men aannemen dat de verschillende waarden voor een werkelijk lichaam met de overeenkomstige waarden voor A zullen overeenstemmen, terwijl de gemiddelden in het ensemble mede in dit opzicht met A overeenkomen. De talrijkheid van B is dan toch echter veelal aanmerkelijk grooter dan de talrijkheid van een willekeurig van A afwijkend systeem, zoodat de toestand B toch nog veel grooter waarschijnlijkheid (zie boven pag. 11) heeft dan een willekeurige toestand, en men kan zich voorstellen dat ook aan den toestand B een werkelijk bestaand lichaam beantwoordt, dat dan in een z. g. n. metastabielen evenwichtstoestand verkeert. Men moet zich ensembles zooals de nu bedoelde voorstellen zoo men stoffelijke systemen wil behandelen, waarin coexisteerende phasen voorkomen. Maximaal kan dan zijn zoowel een systeem dat uit een homogeen gebied bestaat, als een dat uit twee homogene gebieden van verschillende dichtheid is samengesteld. De talrijkheid van het homogene systeem verschilt dan van die van het tweephasensysteem (Vergelijk verder het Hoofdstuk Coexisteerende phasen).

§ 6. Onder het gemiddelde van eene grootheid in het ensemble verstaan we de som der waarden van deze grootheid voor alle

systemen van de verzameling, gedeeld door het totale aantal der systemen.

Is Φ eene dergelijke grootheid, dan is dus de gemiddelde waarde $\overline{\Phi}$

$$\overline{\Phi} = \int \Phi \, e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} \, dq_1 \ldots dp_n, \tag{4}$$

waarbij over de elementen der 2 n-dimensionale ruimte, die systeempunten bevatten, moet worden geintegreerd.

Wanneer in het volgende over gemiddelden gesproken wordt, zullen, tenzij het tegendeel uitdrukkelijk vermeld wordt, gemiddelden in een kanonisch ensemble bedoeld worden.

Zeer belangrijke gemiddelden in de ensembles zijn nu: die van de kinetische, de potentieele en de totale energie, de gemiddelde uitwendige kracht die volgens een parameter werkt, verder bij uit molekulen bestaande systemen het gemiddelde aantal der molekulen in de verschillende driedimensionale elementen gelegen, en de gemiddelde aantallen molekulen die hunne snelheden tusschen bepaalde grenzen hebben. Zooals reeds gezegd is stemt de waarde der energie voor de overgroote meerderheid der systemen met de gemiddelde energie overeen en ook voor andere gemiddelden kan men vaak hetzelfde aantoonen. Deze overeenkomst van elke gemiddelde grootheid in het ensemble, met de overeenkomstige grootheid in het meest voorkomende systeem, hangt samen met het feit, dat systemen die van het meest voorkomende systeem merkbaar afwijken, zoo zeldzaam zijn, dat hun invloed op de gemiddelden te verwaarloozen is[1]).

Het bovengezegde geldt ook voor de configuratie. In de overgroote meerderheid van de systemen is deze aequivalent en daarom zullen ook de uitwendige krachten die op het systeem werken, en de daaraan gelijke doch tegengestelde krachten die het systeem op uitwendige lichamen uitoefent, voor de overgroote meerderheid der systemen dezelfde zijn, en de meest

---

[1]) Vergelijk voor het bewijs dat gemiddelde en meest voorkomende energie gelijk zijn, Gibbs, l.c. pg. 47, 74, hoofdstuk IX; Lorentz, l.c. pg. 283, en ook hieronder in dit hoofdstuk.

voorkomende kracht zal weder gelijk aan de gemiddelde kracht in het ensemble zijn.

§ 7. Ik zal eene eigenschap van de gemiddelde kracht, die voor de bepaling van den druk van een gas van belang is, aantoonen. Voor elk systeem geldt voor de kracht A die het volgens den parameter a uitoefent, als ε de energie is,

$$-\frac{\partial \varepsilon}{\partial a} = A.$$

Hieruit volgt

$$\bar{A} = -\int \frac{\partial \varepsilon}{\partial a} e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dp_n.$$

Ψ is eene functie van Θ en a. Bestaat het differentiaalquotient $\frac{\partial \Psi}{\partial a}$, dan geldt de identiteit

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a} = \int \frac{\partial \Psi}{\partial a} e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dp_n,$$

daar Ψ en ook $\frac{\partial \Psi}{\partial a}$ in de verzameling een constante is.

Dus is

$$\frac{\partial \Psi}{\partial a} + \bar{A} = \int \frac{\partial(\Psi - \varepsilon)}{\partial a} e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dp_n = -\Theta \frac{\partial}{\partial a} \int e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dp_n$$

Het tweede lid is gelijk aan 0, daar de integraal die naar a gedifferentieerd moet worden, eene constante ($= 1$) is; dus is

$$\bar{A} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a}. \qquad (5)$$

Het volgende moge nu opgemerkt worden:

1e. De betrekking (5) — waar bij het differentieeren Θ constant gesteld wordt — stemt wat den vorm betreft volkomen overeen met de bekende thermodynamische betrekking, waarin Ψ de vrije energie is, als eene functie van de temperatuur en de meetkundige coordinaten beschouwd.

2e. Bij de afleiding van $\frac{\partial \Psi}{\partial a}$ wordt $\Psi\ (a, \Theta)$ van $\Psi\ (a + d\,a, \Theta)$

afgetrokken en het verschil door $d\,a$ gedeeld. Men kan zich steeds een nieuw ensemble met den parameter $a + d\,a$ voorstellen, terwijl de modulus nog Θ is. Daarbij doet het volstrekt niet ter zake of het ensemble met den modulus Θ en de uitwendige parameters a werkelijk, door verandering van den beschouwden parameter van a tot $a + d\,a$ en geschikten toevoer van energie aan de systemen, kan overgaan in een nieuw kanonisch ensemble met den modulus Θ en den parameter $a + d\,a$. Het is intusschen waarschijnlijk te maken dat dit mogelijk is, zoo men tenminste de verandering van a langzaam genoeg doet plaats hebben.

In het oorspronkelijke ensemble waren nl. de systemen voor het overgroote deel aequivalent. Verandert men nu den parameter bij al de systemen, en voert men door een voor al de systemen gelijk mechanisme energie toe, dan zal voor de overgroote meerderheid der systemen wegens de aequivalentie van hunne aanvangstoestanden, de opgenomen hoeveelheid energie gelijk zijn; de verzameling die uit de oorspronkelijke kanonische verzameling ontstaat, zal dus voor het overgroote deel weer uit aequivalente systemen bestaan. Deze verzameling kan verder geacht worden dientengevolge op den duur in eene kanonische verzameling over te gaan. [1]) De modulus van de op deze wijze ontstane verzameling kan, als de toegevoerde hoeveelheid energie goed gekozen is, weder Θ zijn.

De hierboven besproken overgang, waarbij Θ zijne waarde behoudt, is het *statistisch beeld voor een isothermischen overgang.*

Men kan ook alleen de a's veranderen zonder energie toe te voeren, behalve den energietoevoer die, zooals men kan zeggen, in den arbeid der uitwendige krachten aan de parameters a beantwoordende gelegen is; dan zal het nieuwe ensemble een anderen modulus hebben. Men verkrijgt op deze wijze *het statistisch beeld van een adiabatisch proces.* Zooals reeds werd opgemerkt kan het slechts waarschijnlijk gemaakt worden, dat door dergelijke veranderingen op nieuw kanonische ensembles

---

[1]) Vergelijk Lorentz, l. c. pg. 290; Gibbs, Hoofdst. XII en XIII.

ontstaan. In de reeds geciteerde beschouwingen van Gibbs en Lorentz wordt deze vraag in verband met de afleiding van de tweede hoofdwet der thermodynamica besproken.

De betrekking (5) levert ons de uitwendige kracht volgens een parameter door het systeem uitgeoefend, maar de inwendige krachten, *d. w. z.* de krachten tusschen de deelen van het systeem werkzaam, kunnen wij er niet uit leeren kennen. Een kunstgreep zal ons echter in staat stellen het thans gevonden resultaat ook bij de berekening van deze krachten toe te passen.

§ 8. Ik zal nu eene hulpstelling bewijzen, die bij het onderzoek naar het meest voorkomende systeem van gewicht is.

Zij gegeven eene lijn van de lengte a; we verdeelen deze lijn op willekeurige wijze in stukken $da_1 \,..\, da_\varkappa \,..\, da_k$, zoodat

$$\sum_1^k d\,a_\varkappa = a$$

is. De stukken worden gekenmerkt door de coordinaten telkens van een hunner punten, $a_1 \,..\, a_\varkappa \,..\, a_k$.

We plaatsen blindelings op deze elementen een groot aantal punten n.

De verdeeling waarbij $n_1 \,..\, n_\varkappa \,..\, n_k$ punten op het $1^e \,..\, \varkappa^e \,..\, k^e$ stuk geplaatst zijn, zal ik de configuratie $(n_1 \,..\, n_\varkappa \,..\, n_k)$ noemen.

Verbeelden we ons dat er oorzaken in het spel zijn, die maken dat de kans dat een stuk $d\,a_\varkappa$ getroffen wordt, niet alleen van de *lengte* van dat stuk, maar ook van de *ligging* ervan afhangt, of liever van de ligging van het eene punt $a_\varkappa$, en dus door

$$f\,(a_\varkappa)\,d\,a_\varkappa$$

kan worden voorgesteld. Dan is, als $\Phi\,(n_1 \,..\, n_\varkappa \,..\, n_k)$ de waarschijnlijkheid van de configuratie $(n_1 \,..\, n_\varkappa \,..\, n_k)$ voorstelt,

$$\Phi\,(n_1 \,..\, n_\varkappa \,..\, n_k) = \frac{n\,!}{n_1!\,..\,n_\varkappa!\,..\,n_k!}\,\{d\,a_1\,f\,(a_1)\}^{n_1}\,..$$

$$..\,\{d\,a_\varkappa\,f\,(a_\varkappa)\}^{n_\varkappa}\,..\,\{d\,a_k\,f\,(a_k)\}^{n_k} \quad (6)$$

De waarschijnlijkheid toch, dat op de stukken $da_1 \,.\,.\, da_\varkappa \,.\,.\, da_k$, $n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k$ *bepaalde* punten liggen, wordt aangegeven door

$$\left\{d\, a_1\, f\,(a_1)\right\}^{n_1} \,.\,.\, \left\{d\, a_\varkappa\, f\,(a_\varkappa)\right\}^{n_\varkappa} \,.\,.\, \left\{d\, a_k\, f\,(a_k)\right\}^{n_k}.$$

Uit n punten zijn op $\dfrac{n\,!}{n_1!\,.\,.\,n_\varkappa!\,.\,.\,n_k!}$ wijzen groepen van $n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k$ punten te vormen. Is het onverschillig welke der n punten op de stukken $d\,a_\varkappa$ liggen, dan geeft dus (6) de waarschijnlijkheid der configuratie $(n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k)$.

Uit de beteekenis van $f\,(a_\varkappa)$ volgt de betrekking:

$$\sum_1^k \left[f\,(a_\varkappa)\, d\, a_\varkappa\right] = 1\,. \tag{7}$$

Geven wij nu $n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k$ alle mogelijke waarden, waarbij elke $n_\varkappa$ van 0 tot n kan loopen, terwijl $\sum\limits_1^k n_\varkappa = n$ moet zijn, dan verkrijgt $\Phi\,(n_1 \,.\, n_\varkappa \,.\, n_k)$ allerlei waarden. We zullen nu onderzoeken voor welke configuratie de waarschijnlijkheid het grootst is.

Stel dat dit het geval is voor de configuratie

$$(n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok}),$$

waarvoor de waarschijnlijkheid Φ_o

$$\Phi_o\,(n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok}) = n\,! \prod_1^k \frac{(d\, a_\varkappa)^{n_{o\varkappa}}\,(f\,(a_\varkappa))^{n_{o\varkappa}}}{n_{o\varkappa}\,!}$$

is. Voor eene configuratie, waarvoor een bepaalde $n_\varkappa = n_{o\varkappa} + 1$, en een bepaalde $n_m = n_{om} - 1$ is, terwijl de overige n's gelijk aan de correspondeerende n_o's zijn, moet dan

$$\Phi < \Phi_o$$

zijn, waaruit volgt

$$\frac{d\, a_\varkappa\, f\,(a_\varkappa)}{n_{o\varkappa} + 1} < \frac{d\, a_m\, f\,(a_m)}{n_{om}}\,.$$

Beschouwt men ook de configuratie met $n_\varkappa = n_{o\varkappa} - 1$, $n_m = n_{om} + 1$, terwijl de overige n's met de correspondeerende n_o's overeenstemmen, dan vindt men de voorwaarde

$$\frac{d\,a_\varkappa\,f(a_\varkappa)}{n_{o\varkappa}} > \frac{d\,a_m\,f(a_m)}{n_{om}+1}.$$

Daar n zeer groot zal ondersteld worden en k klein ten opzichte van n, mag men aannemen dat ook alle getallen $n_{o\varkappa}$ zeer groot zijn. Dan kan van het verschil tusschen de breuken met de noemers $n_{o\varkappa}+1$ en $n_{o\varkappa}$, en eveneens van dat tusschen de breuken met de noemers n_{om} en $n_{om}+1$ worden afgezien, zoodat de bovenstaande ongelijkheden leiden tot de gelijkheid

$$\frac{d\,a_\varkappa\,f(a_\varkappa)}{n_{o\varkappa}} = \frac{d\,a_m\,f(a_m)}{n_{om}}.$$

Dit moet nu voor elke combinatie van twee $n_{o\varkappa}$'s gelden; Φ kan dus alleen een maximum zijn als voor alle waarden van $\varkappa$, van 1 tot k, $\frac{d\,a_\varkappa\;f(a_\varkappa)}{n_{o\varkappa}}$ gelijk aan dezelfde constante is, dus

$$\frac{d\,a_\varkappa\,f(a_\varkappa)}{n_{o\varkappa}} = c.$$

Hieruit volgt

$$n_{o\varkappa} = \frac{d\,a_\varkappa\,f(a_\varkappa)}{c}$$

Daar nu $\sum\limits_1^k n_{o\varkappa} = n$ is hebben we ter bepaling van c de vergelijking

$$n = \frac{1}{c}\sum_1^k f(a_\varkappa)\;d\,a_\varkappa = \frac{1}{c},$$

en men heeft dus voor $n_{o\varkappa}$

$$n_{o\varkappa} = n\,d\,a_\varkappa\,f(a_\varkappa), \tag{8}$$

gelijk te verwachten was.

Het verdient de aandacht dat het aantal punten per lengteeenheid, de „dichtheid" der verdeeling bij de maximaal voorkomende configuratie, in elk punt der lijn eene waarde $n\,f(a_\varkappa)$ heeft, die onafhankelijk is van de wijze waarop men de lijn in elementen heeft verdeeld. Wat we gevonden hebben is eene bepaalde verdeeling over de lijn.

We moeten nu onderzoeken of de voorwaarde (8) werkelijk een maximum karakteriseert. Daartoe zal ik de waarschijnlijkheid Φ_o van de configuratie

$$(n_{o1} \ldots n_{o\varkappa} \ldots n_{ok})$$

met de waarschijnlijkheid Φ_τ van de configuratie

$$(n_{o1} + \tau_1 \ldots n_{o\varkappa} + \tau_\varkappa \ldots n_{ok} + \tau_k) \qquad (9)$$

vergelijken. Hierin voldoen de getallen $\tau_\varkappa$ aan de voorwaarde

$$\sum_1^k \tau_\varkappa = 0. \qquad (10)$$

Het getal $\tau_\varkappa$ loopt van $-n_{o\varkappa}$ tot $n - n_{o\varkappa}$, als wij alle mogelijke configuraties in de schrijfwijze (9) samenvatten. Intusschen kan uit het voorgaande worden afgeleid dat de waarschijnlijkheid in vergelijking met Φ_o zeer klein wordt, zoodra de getallen $\tau_\varkappa$ in vergelijking met de waarden van de getallen $n_{o\varkappa}$ eenigszins merkbaar zijn. Wij kunnen dus een voldoend denkbeeld van de waarschijnlijkheid van grootere of kleinere afwijkingen verkrijgen wanneer wij Φ_τ nader beschouwen in de onderstelling dat $\frac{\tau_\varkappa}{n_{o\varkappa}}$ zeer klein is ten opzichte van de eenheid.

Stellen we nu $n_{o\varkappa}$ en $n_{o\varkappa} + \tau_\varkappa$ enz. zoo groot, dat we er het theorema van Stirling op mogen toepassen, dan wordt

$$\Phi_o = n^n e^{-n} \sqrt{2\pi n} \prod_1^k \frac{e^{n_{o\varkappa}} \; n_{o\varkappa}^{-n_{o\varkappa}} \left\{d\, a_\varkappa f(a_\varkappa)\right\}^{n_{o\varkappa}}}{\sqrt{2\pi n_{o\varkappa}}}.$$

Voeren we hier de waarde $d\, a_\varkappa f(a_\varkappa) = \frac{n_{o\varkappa}}{n}$ in, zoo vinden we

$$\Phi_o = \frac{\sqrt{2\pi n}}{(2\pi)^{k/2} \sqrt{n_{o1} \ldots n_{o\varkappa} \ldots n_{ok}}}.$$

Voor Φ_τ vinden we

$$\Phi(n_{o1} + \tau_1, \ldots n_{o\varkappa} + \tau_\varkappa, \ldots n_{ok} + \tau_k) =$$

$$n! \prod_1^k \frac{\left\{d\, a_\varkappa f(a_\varkappa)\right\}^{n_{o\varkappa} + \tau_\varkappa}}{(n_{o\varkappa} + \tau_\varkappa)!} =$$

$$= \frac{\sqrt{2\pi n}}{(2\pi)^{k/2}\sqrt{n_{o1}\,..\,n_{o\varkappa}\,..\,n_{ok}}} \prod_1^k \frac{1}{\left(1+\frac{\tau_\varkappa}{n_{o\varkappa}}\right)^{n_{o\varkappa}+\tau_\varkappa+1/2}}$$

$$\phi_\tau = \phi_o \prod_1^k \frac{1}{\left(1+\frac{\tau_\varkappa}{n_{o\varkappa}}\right)^{n_{o\varkappa}+\tau_\varkappa+1/2}},$$

hetgeen, wegens de onderstelling dat $\frac{\tau_\varkappa}{n_{o\varkappa}}$ zeer klein is, door logarithmische ontwikkeling met inachtneming van (10) te vervormen is tot

$$\phi_\tau = \phi_o\, e^{-\frac{1}{2}\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{o\varkappa}} - \frac{1}{2}\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa}{n_{o\varkappa}} + \frac{1}{6}\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^3}{n_{o\varkappa}^2} \text{ etc.}}$$

De eerste term in den exponent heeft een overwegenden invloed. We schrijven daarom

$$\phi_\tau = \phi_o\, e^{-\frac{1}{2}\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{o\varkappa}}},$$

waaruit blijkt dat ϕ_o werkelijk een maximum is.

Men kan voor elke combinatie der afwijkingen $\tau_1\,..\,\tau_\varkappa\,..\,\tau_k$, die aan de voorwaarde (10) voldoet. ϕ_τ berekenen. Ik zal nu de som van al die waarschijnlijkheden ϕ_τ bepalen Voor deze som moet men, wanneer ten minste de verwaarloozingen die wij ons veroorloofd hebben, geen fout veroorzaken, de eenheid vinden; immers $\Sigma\,\phi_\tau$ is de som der waarschijnlijkheden van alle mogelijke configuratien. Om dit op de proef te stellen zal ik vooreerst de termen te zamen voegen, waarvoor

$$2\,n\,C < \sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{o\varkappa}} < 2\,n\,(C + d\,C) \qquad (11)$$

is; C en $C + d\,C$ zijn twee oneindig weinig verschillende positieve getallen. Daartoe is noodig het aantal van dergelijke termen op te sporen, waarbij in acht moet worden genomen dat de $\tau_\varkappa$'s slechts geheele waarden kunnen hebben en moeten voldoen aan (10) en (11).

Wij kunnen deze vraag als een vraagstuk der k-dimensionale meetkunde inkleeden, dat naar dezelfde methode als het overeenkomstige probleem der drie-dimensionale meetkunde kan worden opgelost.

Is nl. $k = 3$, dan stelt (11), als men τ_1, τ_2, τ_3 als rechthoekige coordinaten beschouwt, een schil tusschen twee ellipsoides voor, en (10) een plat vlak, door het middelpunt gebracht. De vergelijkingen gaan over in

$$\sum_1^3 \tau_\varkappa = 0 \qquad (10a)$$

en

$$2\,n\,C < \sum_1^3 \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{o\varkappa}} < 2\,n\,(C + d\,C). \qquad (11a)$$

Wegens de voorwaarde dat de $\tau_\varkappa$'s geheel moeten zijn, hebben wij na te gaan hoeveel hoekpunten van een cubisch net met de ribben 1 evenwijdig aan de assen van de ellipsoide, in den elliptischen ring liggen, die door de vergelijkingen (10a) en (11a) bepaald is.

Wij stellen ons vooreerst de vraag den inhoud te bepalen der ellips volgens welke de ellipsoide

$$\sum_1^3 \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{o\varkappa}} = 2\,n\,C \qquad (11'a)$$

door het vlak (10a) wordt gesneden; daartoe maken wij gebruik van de stelling dat de inhoud van elk parallelepipedum dat om een ellipsoide op toegevoegde middellijnen wordt beschreven, gelijk is aan den inhoud van het parallelepipedum op de assen. Van zulk een parallelepipedum om de ellipsoide (11'a) beschreven kiezen wij een paar zijvlakken evenwijdig aan (10a), door de uiteinden van de aan dit vlak toegevoegde middellijn. De andere paren brengen we door de uiteinden van een paar verwante middellijnen van de doorsnede met (10a) als raakvlakken aan. Van dit parallelepipedum is nu de inhoud gelijk aan het product der assen van de ellipsoide (11'a), doch ook gelijk aan het dubbele product van de loodlijn uit het uiteinde van de aan (10a) toegevoegde middellijn op dit

vlak neergelaten, met het product der assen van de snijellips door (10a) en (11$'a$) bepaald.

Hieruit is het product van de assen en dus ook de inhoud van de snijellips af te leiden. Het oppervlak van den elliptischen ring door de vergelijkingen (10a) en (11a) bepaald, vindt men vervolgens door de oppervlakken van twee dergelijke ellipsen van elkaar af te trekken, m. a. w. door de aangroeiing te berekenen, die het gevonden ellipsoppervlak ondergaat, wanneer men C met $d\,C$ laat toenemen.

Heeft men de grootte van den ring tusschen de snijellipsen bepaald, dan kan men het gezochte aantal hoekpunten van het net vinden door het oppervlak van den ring te deelen door het oppervlak van de parallelogrammen die de netpunten in het vlak van den ring vormen, voor welk oppervlak men gemakkelijk de waarde $\sqrt{3}$ vindt.

Klaarblijkelijk is dit geoorloofd, wanneer men de afmetingen van den elliptischen ring, zelfs de met $d\,C$ evenredige breedte zeer groot onderstelt in vergelijking met den afstand der punten van het net.

Beschouwen we thans het vraagstuk dat wij hadden op te lossen. Men kan de k grootheden $\tau_1 \,.\, \tau_\varkappa \,.\, \tau_k$ als de rechthoekige coordinaten in een k-dimensionale ruimte opvatten. De voorwaarde (11) stelt dan het k-dimensionale analogon van een ellipsoidale schil voor, en (10) het analogon van een plat vlak. De voorwaarde dat de $\tau_\varkappa$'s geheel moeten zijn voert ons tot het k-dimensionale analogon van een cubisch net. Wij kunnen nu vooreerst op een wijze die geheel met de in het driedimensionale vraagstuk gevolgde overeenkomt, den inhoud I_s bepalen van het stuk dat uit de $(k-1)$-dimensionale uitgebreidheid (10) door de ellipsoide

$$\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{n_{0\varkappa}} = 2\,n\,C \qquad (11')$$

wordt gesneden. Is die gevonden, dan is $\frac{d\,I_s}{d\,C}\,d\,C$ de inhoud van

het stuk der uitgebreidheid (10), dat door de voorwaarden (11) bepaald wordt, en eindelijk vindt men het gezochte aantal combinaties van waarden $\tau_1 \ldots \tau_k$, wanneer men $\frac{dI_s}{dC} dC$ met het aantal punten van het k-dimensionale τ-net vermenigvuldigt, die de uitgebreidheid (10) per eenheid van „inhoud" bevat.

Voor het gezochte aantal vindt men (zie de Noot op pag. 24)

$$\frac{(2\pi)^{\frac{k-1}{2}} n^{\frac{k-2}{2}}}{\Gamma \frac{k-1}{2}} (n_{01} \ldots n_{0\varkappa} \ldots n_{0k})^{1/2} C^{\frac{k-3}{2}} dC,$$

en dus voor de hieraan beantwoordende bijdrage tot $\Sigma \Phi_\tau$

$$\Phi_0 \frac{(2\pi)^{\frac{k-1}{2}} n^{\frac{k-2}{2}}}{\Gamma \frac{k-1}{2}} (n_{01} \ldots n_{0\varkappa} \ldots n_{0k})^{1/2} e^{-nC} C^{\frac{k-3}{2}} dC. \quad (12)$$

Voor $\Sigma \Phi_\tau$ vindt men hieruit, als men de waarde van Φ_0 in aanmerking neemt 1, gelijk verwacht werd.

De factor van dC in formule (12) is een maximum voor $C = \frac{k-3}{2n}$. Daar we voortdurend k zeer klein t. o. z. van n ondersteld hebben, mag hiervoor 0 geschreven worden, zoodat de maximale waarschijnlijkheid bij $C = 0$ ligt, en ook bij dezen eenigszins gewijzigden vorm van de maximum-vraag, het systeem $(n_{01} \ldots n_{0\varkappa} \ldots n_{0k})$ maximaal voorkomt.

In plaats van de verdeeling van punten over eene lijn kan men ook de verdeeling over eene ruimte van een willekeurig aantal, b. v. s dimensies beschouwen. Men kan zulk eene ruimte in k elementen verdeelen, die elk door de s coordinaten van een hunner punten gekarakteriseerd zijn. De elementen noemen we

$$d\lambda_1 \ldots d\lambda_\varkappa \ldots d\lambda_k$$

en de coordinaten der punten waaraan ze liggen

$$x_{11} \ldots x_{s1}, \; x_{1\varkappa} \ldots x_{s\varkappa}, \; x_{1k} \ldots x_{sk}.$$

Is nu de waarschijnlijkheid dat een punt in het element $d\lambda_\varkappa$ ligt

$$f(x_{1\varkappa} \ldots x_{s\varkappa})\, d\lambda_\varkappa,$$

of korter geschreven $f_\varkappa\, d\lambda_\varkappa$, dan is de waarschijnlijkheid dat $n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k$ *bepaalde* punten in de elementen $d\lambda_1 \ldots d\lambda_\varkappa \ldots d\lambda_k$ liggen, gelijk aan

$$(f_1\, d\lambda_1)^{n_1} \ldots (f_\varkappa\, d\lambda_\varkappa)^{n_\varkappa} \ldots (f_k\, d\lambda_k)^{n_k},$$

en dus de waarschijnlijkheid dat $n_\varkappa$ willekeurige punten in deze elementen vallen

$$\frac{n!}{n_1! \ldots n_\varkappa! \ldots n_k!} \prod_1^k (f_\varkappa)^{n_\varkappa}\, d\lambda_\varkappa^{n_\varkappa}.$$

Voor de voorwaarden waaronder deze waarschijnlijkheid een maximum wordt, vinden we analoog aan het vorige geval

$$\frac{f(x_{1\varkappa} \ldots x_{s\varkappa})\, d\lambda_\varkappa}{n_\varkappa} = \text{const.}$$

en, daar $\int f\, d\lambda = 1$ is, $n_\varkappa = n\, f_\varkappa\, d\lambda_\varkappa$ voor alle waarden van $\varkappa$ van 1 tot k.

In meer ingewikkelde gevallen is de waarschijnlijkheid dat $n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k$ bepaalde punten in de elementen $d\lambda_1 \ldots d\lambda_\varkappa \ldots d\lambda_k$ liggen, gegeven door den vorm

$$f(x_{11} \ldots x_{sk},\ n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k,\ d\lambda_1 \ldots d\lambda_\varkappa \ldots d\lambda_k).$$

De waarschijnlijkheid dat $n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k$ willekeurige punten in deze elementen liggen, is dan

$$\frac{n!}{n_1! \ldots n_\varkappa! \ldots n_k!} f(x_{11} \ldots x_{sk},\ n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k,\ d\lambda_1 \ldots d\lambda_\varkappa \ldots d\lambda_k).$$

Vergelijk o. a. de beschouwingen van §§ 14 en 17

Noot bij § 8, pag. 23.

Ik zal nu de berekening die in het voorgaande met een enkel woord werd aangeduid, laten volgen.

1e. De inhoud van een n-dimensionaal parallelepipedum om een n-dimensionale ellipsoide op toegevoegde middellijnen beschreven is gelijk aan den inhoud van het parallelepipedum op de assen.

De vergelijking

$$\frac{x_1^2}{a_1^2} + \ldots \frac{x_\nu^2}{a_\nu^2} + \ldots \frac{x_n^2}{a_n^2} = 1 \qquad \text{(I)}$$

stelt het n-dimensionale analogon van eene ellipsoide voor. Op rechthoekige coordinaten is het de middelpuntsvergelijking op de assen.

Transformeer de vergelijking (I) op nieuwe assen zoodat

$$\left.\begin{array}{l} x_1 = \alpha_{11}\,\xi_1 + \ldots\ \alpha_{1\nu}\,\xi_\nu + \ldots\ \alpha_{1n}\,\xi_n \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ x_n = \alpha_{n1}\,\xi_1 + \ldots\ \alpha_{n\nu}\,\xi_\nu + \ldots\ \alpha_{nn}\,\xi_n \end{array}\right\} \qquad \text{(II)}$$

Zijn $x_{1\nu} \ldots x_{n\nu}$ de coordinaten van het snijpunt van de ξ_ν-as met de ellipsoide (I), en is ρ_ν de lengte van de lijn die den oorsprong met dit snijpunt verbindt, dan gelden voor de coefficienten in de transformatieformule (II) de betrekkingen

$$\left.\begin{array}{l} \alpha_{11} = \dfrac{x_{11}}{\rho_1} \ldots\ \alpha_{n1} = \dfrac{x_{n1}}{\rho_1} \\ \alpha_{1\nu} = \dfrac{x_{1\nu}}{\rho_\nu} \ldots\ \alpha_{n\nu} = \dfrac{x_{n\nu}}{\rho_\nu} \\ \alpha_{1n} = \dfrac{x_{1n}}{\rho_n} \ldots\ \alpha_{nn} = \dfrac{x_{nn}}{\rho_n} \end{array}\right\}, \qquad \text{(III)}$$

terwijl volgens (I)

$$\frac{x^2_{1\nu}}{a_1^2} + \ldots \frac{x^2_{n\nu}}{a_n^2} = 1 \qquad \text{(IV)}$$

is.

We leggen nu de transformatie (II) de voorwaarde op, dat de vergelijking van de ellipsoide op de ξ-assen geen termen van den vorm $\xi_p\,\xi_r$ bevat. De ξ-assen zijn dan toegevoegde middellijnen van de n-dimensionale ellipsoide. Men verkrijgt daardoor $\frac{n\,.\,n-1}{1\,.\,2}$ voorwaarden van den vorm

$$\frac{\alpha_{1p}\,\alpha_{1r}}{a_1^2} + \ldots \frac{\alpha_{\nu p}\,\alpha_{\nu r}}{a_\nu^2} + \ldots \frac{\alpha_{np}\,\alpha_{nr}}{a_n^2} = 0,$$

waaruit men met behulp van (III) de betrekkingen

$$\frac{x_{1p}\,x_{1r}}{a_1^2} + \ldots \frac{x_{\nu p}\,x_{\nu r}}{a_\nu^2} + \ldots \frac{x_{np}\,x_{nr}}{a_n^2} = 0 \qquad \text{(V)}$$

afleidt.

Beschouw nu de determinant

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{x_{11}}{a_1} & \cdots & \frac{x_{\nu 1}}{a_\nu} & \cdots & \frac{x_{n1}}{a_n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{x_{1r}}{a_1} & \cdots & \frac{x_{\nu r}}{a_\nu} & \cdots & \frac{x_{nr}}{a_n} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \frac{x_{1n}}{a_1} & \cdots & \frac{x_{\nu n}}{a_\nu} & \cdots & \frac{x_{nn}}{a_n} \end{vmatrix}.$$

Met behulp van (IV) en (V) bewijst men gemakkelijk dat deze determinant de waarde ± 1 heeft. Verheft men nl. Δ in de tweede macht, dan verkrijgt men voor Δ^2 een determinant waarvan de termen op de hoofddiagonaal alle den vorm (IV) en dus de waarde 1 hebben, en alle andere termen den vorm (V) en dus de waarde 0. Dus is $\Delta^2 = 1$.

Maar voor Δ kan men ook schrijven

$$\Delta = \frac{1}{a_1 \,.\,.\, a_\nu \,.\,.\, a_n} \begin{vmatrix} x_{11} & .\,.\, x_{\nu 1} & .\,.\, x_{n1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & .\,.\, x_{\nu n} & .\,.\, x_{nn} \end{vmatrix}$$

en men heeft dus

$$\begin{vmatrix} x_{11} & \cdots & x_{n1} \\ \vdots & & \vdots \\ x_{1n} & \cdots & x_{nn} \end{vmatrix} = \pm\, a_1 \,.\,.\, a_\nu \,.\,.\, a_n .$$

Door geschikte rangschikking van de elementen van de determinant kan men zorg dragen dat het positieve teeken geldt. Het product $a_1 \,.\,.\, a_\nu \,.\,.\, a_n$ is nu gelijk aan den inhoud van het parallelepipedum op de halve assen, de determinant gelijk aan den inhoud van de overeenkomstige figuur op de halve toegevoegde middellijnen ξ. (Vergelijk Schoute Mehrdimensionale Geometrie, pg. 119 e. v.).

De $(n-1)$-dimensionale uitgebreidheden die het parallelepipedum op de toegevoegde middellijnen begrenzen, „*raken*" de ellipsoide.

De vergelijking dezer laatste op de ξ-assen is nl.

$$\frac{\xi_1^2}{\rho_1^2} + \,.\,.\, \frac{\xi_\nu^2}{\rho_\nu^2} + \,.\,.\, \frac{\xi_n^2}{\rho_n^2} = 1,$$

en stelt men nu $\xi_1 = \rho_1, \xi_3 = .. \xi_\nu = .. \xi_n = 0$, dan voldoet $\xi_2 = \pm 0$ waaraan twee samenvallende punten beantwoorden. Het beschouwde parallelepipedum is dus een omgeschreven parallelepipedum.

2°. We moeten den inhoud bepalen van het uit (10) door (11′) gesneden stuk, of met eenigszins gewijzigde notatie, het stuk dat door de ellipsoide

$$\frac{x_1^2}{a_1^2} + .. \frac{x_\varkappa^2}{a_\varkappa^2} + .. \frac{x_k^2}{a_k^2} = 1 \qquad \text{(VI}a\text{)}$$

uit de $(k-1)$-dimensionale uitgebreidheid

$$x_1 + \ldots x_\varkappa + \ldots x_k = 0 . \qquad \text{(VI}b\text{)}$$

wordt gesneden. De grens van dit deel is een $(k-1)$-dimensionale ellipsoide, waarvan, als het product der halve assen P is, de inhoud gegeven wordt door

$$I_s = \frac{\pi^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma \frac{k+1}{2}} P.$$

Om nu het product P te bepalen, passen wij de onder 1. bewezen stelling toe. De inhoud van een parallelepipedum op halve toegevoegde middellijnen van de ellipsoide (VIa) beschreven is ten eerste gelijk aan $a_1 .. a_\varkappa .. a_k$, doch ook gelijk aan den inhoud van een parallelepipedum op halve toegevoegde middellijnen der $(k-1)$-dimensionale ellipsoide beschreven — waarvan de inhoud juist het product P is — vermenigvuldigd met de loodlijn l uit het snijpunt van de aan (VIb) toegevoegde middellijn met (VIa) op (VIb) neergelaten.

Men heeft dus

$$a_1 \ldots a_\varkappa \ldots a_k = l P ,$$

zoodat men, om P te bepalen, nog slechts de loodlijn l heeft te berekenen.

Stel dat de coordinaten van het punt waar de aan (VIb) toegevoegde middellijn (VIa) snijdt $x_1 .. x^\varkappa .. x_k$ zijn. Daar de vergelijkingen van genoemde middellijn, gelijk men gemakkelijk bewijst,

$$\frac{x_1}{a_1^2} = \ldots \frac{x_\varkappa}{a_\varkappa^2} = \ldots \frac{x_k}{a_k^2}$$

zijn, heeft men, wanneer α een nog nader te bepalen grootheid is

$$x_1 = a_1^2 \alpha .. x_\varkappa = a_\varkappa^2 \alpha .. x_k = a_k^2 \alpha .$$

Voert men deze waarden in (VIa) in, zoo vindt men voor α de formule

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\sum_1^k a_\varkappa^2}}. \qquad \text{(VII)}$$

Stelt men de lengte van de aan (VIb) toegevoegde halve middellijn door ρ, en den hoek tusschen de normaal op (VIb) en deze middellijn door ϕ voor, zoo heeft men voor l de betrekking

$$l = \rho \cos \phi. \qquad \text{(VIII)}$$

De richtingscosinussen van de normaal van (VIb) zijn $\frac{1}{\sqrt{k}}$, van de toegevoegde middellijn $\frac{x_1}{\rho} \cdot\cdot \frac{x_\varkappa}{\rho} \cdot\cdot \frac{x_k}{\rho}$ of $\frac{a_1{}^2\alpha}{\rho} \cdot\cdot \frac{a_\varkappa{}^2\alpha}{\rho} \cdot\cdot \frac{a_k{}^2\alpha}{\rho}$. Voor $\cos \phi$ vindt men dus

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{k}} \frac{\alpha}{\rho} \sum_1^k a_\varkappa{}^2 \qquad \text{(IX)}$$

en uit (VII), (VIII) en (IX) vindt men vervolgens

$$l = \sqrt{\frac{\sum_1^k a_\varkappa{}^2}{k}}.$$

Voor P vindt men dus tenslotte

$$P = \frac{a_1 \cdot\cdot a_\varkappa \cdot\cdot a_k}{\sqrt{\sum_1^k a_\varkappa{}^2}} \sqrt{k}.$$

De inhoud I_s van de $(k-1)$-dimensionale ellipsoide wordt

$$I_s = \frac{\pi^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma \frac{k+1}{2}} a_1 \cdot\cdot a_\varkappa \cdot\cdot a_k \sqrt{\frac{k}{\sum^k a_\varkappa{}^2}}. \qquad \text{(X)}$$

Nu waren de vergelijkingen van de in § 8 beschouwde snijellipsoide

$$\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa{}^2}{2\, n\, n_{o\varkappa}\, C} = 1. \qquad \text{(XI}a\text{)}$$

$$\sum_1^k \tau_\varkappa = 0. \qquad \text{(XI}b\text{)}$$

We moeten dus in (X) $a_\varkappa^2$ gelijk aan $2\,n\,n_{o\varkappa}\,C$ stellen en vinden voor den inhoud van de ellipsoide (XI*a*, XI*b*)

$$I_s = \frac{(2\,\pi)^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma\,\frac{k+1}{2}} \sqrt{k}\; n^{\frac{k-2}{2}}\, C^{\frac{k-1}{2}} (n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok})^{1/2}.$$

Voor den inhoud van het stuk van de uitgebreidheid (10) dat door de voorwaarden (11) bepaald wordt vinden we (vergel. pag. 23) $\frac{d\,I_s}{d\,C}\,d\,C$ of

$$\frac{(2\,\pi)^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma\,\frac{k-1}{2}} \sqrt{k}\; n^{\frac{k-2}{2}} (n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok})^{1/2}\, C^{\frac{k-3}{2}}\, d\,C. \qquad \text{(XII)}$$

3e. Wij hebben nu te zoeken het aantal punten van een net met ribben evenwijdig aan de assen, dat de uitgebreidheid (XI*b*) per eenheid van „inhoud" bevat. Wij kunnen een reeks vlakken evenwijdig aan dit vlak aanbrengen, zoodat alle punten van het net in deze vlakken liggen. De onderlinge afstand van deze vlakken is $\frac{1}{\sqrt{k}}$ (dit is nl. de projectie der ribben van het net op de normaal der vlakken). Neemt men dus een „cilinder" met een grondvlak S, evenwijdig aan (XI*b*) en de hoogte H, dan liggen daarin $H\sqrt{k}$ vlakken, en daar het aantal punten van het net in den cylinder HS is, vindt men $\frac{S}{\sqrt{k}}$ voor het aantal punten in elk vlak in een deel van de uitgestrektheid S.

In het stuk waarvan de grootte door (XII) gegeven is, vindt men dus

$$\frac{(2\,\pi)^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma\,\frac{k-1}{2}}\, n^{\frac{k-2}{2}} (n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok})^{1/2}\, C^{\frac{k-3}{2}}\, d\,C$$

hoekpunten.

4e. Voor al deze punten is de waarde van ϕ_τ

$$\phi_\tau = \phi_o\, e^{-n\,C}.$$

De bijdrage van deze punten tot $\Sigma\phi_\tau$ is dus

$$\phi_o \frac{(2\,\pi)^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma\,\frac{k-1}{2}}\, n^{\frac{k-2}{2}} (n_{o1} \,.\,.\, n_{o\varkappa} \,.\,.\, n_{ok})^{1/2}\, C^{\frac{k-3}{2}}\, e^{-n\,C}\, d\,C$$

en voert men de waarde van ϕ_o (pag. 19) in, nl.

$$\phi_o = \frac{\sqrt{2\pi n}}{(2\pi)^{k/2}\sqrt{n_{o1}\,.\,.\,n_{o\varkappa}\,.\,.\,n_{ok}}},$$

dan vindt men voor deze bijdrage

$$\frac{n^{\frac{k-1}{2}}}{\Gamma\frac{k-1}{2}} C^{\frac{k-3}{2}} e^{-nC} d\,C,$$

waarvoor men schrijven kan

$$\frac{(n\,C)^{\frac{k-3}{2}} e^{-nC} d\,(n\,C)}{\Gamma\frac{k-1}{2}}.$$

Stelt men $n\,C = y$, zoo vindt men voor $\Sigma\phi_\tau$

$$\Sigma\,\phi_\tau = \frac{1}{\Gamma\frac{k-1}{2}}\int_0^\infty y^{\frac{k-3}{2}} e^{-y} d\,y = 1$$

HOOFDSTUK II.

Over de snelheids- en configuratieverdeeling in een stelsel molekulen.

§ 9. De voorafgaande algemeene beschouwingen wil ik thans toepassen op het onderzoek naar de snelheids- en configuratieverdeeling in een gas(vloeistof). Stel dat n eenatomige molekulen zich in een vat van het volume V bevinden Het aantal vrijheidsgraden bedraagt dan $3n$, er zijn ook $3n$ snelheden, en het stelsel kan dus worden voorgesteld in eene $6n$-dimensionale ruimte.

Wij zullen ons voorstellen dat twee molekulen afstootende krachten op elkaar uitoefenen, zoodra hunne middelpunten op kleinen afstand van elkaar komen. Door aan te nemen dat de afstooting 0 is zoolang de afstand der middelpunten meer bedraagt dan een zekere lengte σ, en oneindig groot wordt, zoodra hij ook maar iets beneden die lengte komt, krijgen wij het geval van volkomen harde en veerkrachtige bollen van de middellijn σ. Verder zullen wij onderstellen dat de molekulen ook aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen. Omtrent de werkingsspheer van deze kunnen wij verschillende onderstellingen maken, waarvan de beide uiterste zijn :

I. De straal van de werkingsspheer is slechts weinig grooter dan de straal van de molekulen, de aantrekking heeft dus slechts onmiddellijk voor de botsing plaats.

II. De straal der werkingsspheer is groot ten opzichte van den straal der molekulen. (Steeds zal echter de werkingsspheer klein ten opzichte van het volume V ondersteld worden.)

In het tweede geval moet men twee ondergevallen onderscheiden:

a. De werkingsspheer van elk molekuul bevat zeer vele andere molekulen en kan als homogeen gevuld beschouwd worden.

b. De werkingsspheer van elk molekuul bevat een of hoogstens eenige andere.

De uitkomst die van der Waals bij zijne schatting van de grootte van de werkingsspheer en den straal der molekulen verkreeg, pleit voor de onderstelling I.

Ter vereenvoudiging is het bij sommige vraagstukken wenschelijk, zich van de onderstelling II*a* te bedienen; waar het kan, zal ik mij intusschen van deze beperking vrij houden.

Verder zal ik onderstellen dat de wand geene krachten uitoefent op molekulen waarvan het middelpunt er verder dan $\frac{1}{2}\sigma$ van verwijderd is, en oneindig groote afstootende krachten op molekulen die op ook maar iets kleiner afstand van den wand liggen.

We beschouwen nu eene kanonische verzameling uit systemen als het genoemde opgebouwd.

Daarin zijn systemen waarin molekuulmiddelpunten dichter dan $\frac{1}{2}\sigma$ bij den wand liggen, wegens hunne oneindig groote potentieele energie uitgesloten, terwijl van alle andere systemen de potentieele energie ten opzichte van den wand even groot, en dus ook $= 0$, kan worden gesteld.

De energie van een willekeurig stelsel bestaat dus uit twee deelen:

1°. de kinetische energie ε_p, die de waarde

$$\varepsilon_p = \sum_1^n {}^1/_2\, m\,(\dot{x}_\nu{}^2 + \dot{y}_\nu{}^2 + \dot{z}_\nu{}^2)$$

heeft, waarin $\dot{x}_\nu$, $\dot{y}_\nu$, $\dot{z}_\nu$ de ontbondenen van de snelheid van het ν^e molekuul zijn, en m de massa van een molekuul; en

2°. de potentieele energie ε_q, die in het algemeen uit twee stukken bestaat; het eerste daarvan

ε_{qa}

is van de aantrekkende krachten, en het tweede

$$\varepsilon_{qb}$$

van de afstootende krachten afkomstig. Zoowel ε_{qa} als ε_{qb} zijn functiën van de afstanden der middelpunten van de molekulen.

Snelheidsverdeeling.

§ 10. In een kanonisch ensemble met den modulus Θ zullen een aantal stelsels bepaald door

$$C e^{-\sum_1^n \frac{m}{2\Theta} v_\nu^2} d\dot{x}_1 \ldots d\dot{z}_n \, e^{-\frac{\varepsilon_{qa} + \varepsilon_{qb}}{\Theta}} d x_1 \ldots d z_n \qquad (13)$$

de snelheidscomponenten tusschen

$$\dot{x}_1 \text{ en } \dot{x}_1 + d\dot{x}_1 \ldots \dot{z}_n \text{ en } \dot{z}_n + d\dot{z}_n$$

en de coordinaten tusschen

$$x_1 \text{ en } x_1 + d x_1 \ldots z_n \text{ en } z_n + d z_n$$

hebben. In deze formule is v_ν^2 voor $\dot{x}_\nu^2 + \dot{y}_\nu^2 + \dot{z}_\nu^2$ geschreven, en zijn tevens in plaats van de momenten (§ 3) de snelheden, die er slechts door constante factoren van verschillen, ingevoerd. Deze constanten zijn vervolgens in den factor C opgenomen.

Men kan de 6 n-dimensionale ruimte waarin het systeem is voorgesteld (*phase-uitgebreidheid*) in ruimten van een lager aantal dimensies „splitsen". Onder de *configuratie-uitgebreidheid* bijv. zal ik verstaan de ruimte van 3 n dimensies, waarin de coordinaten als veranderlijken optreden. De op de gewone wijze gespecificeerde elementen van deze ruimte zal ik configuratie-elementen noemen. Ook de snelheden bepalen een 3 n-dimensionale uitgebreidheid, die ik de *snelheids-uitgebreidheid* zal noemen. In de formule (13) zijn voor de elementen, zoowel wat de configuratie-, als wat de snelheidsuitgebreidheid betreft, 3 n-dimensionale parallelepipida gekozen.

Wij kunnen nu verder de uitgebreidheid der snelheden in n driedimensionale uitgebreidheden, elk aan de snelheid van één molekuul beantwoordende, splitsen. In elke dergelijke driedimensionale ruimte wordt de snelheid door een vector

v_ν voorgesteld. Wij kunnen, daar de in (13) voorkomende functie slechts de snelheden v_ν bevat, in elk van die n ruimten elementen tusschen twee bollen met de stralen v_ν en $v_\nu + d\,v_\nu$ nemen. Men verkrijgt dan in deze ruimten elementen van de grootte

$$4\,\pi\,v_\nu^2\,d\,v_\nu$$

en men mag voor een element der snelheids-uitgebreidheid stellen

$$\prod_1^n 4\,\pi\,v_\nu^2\,d\,v_\nu.$$

Voert men dit in (13) in, zoo gaat deze formule over in

$$C\prod_1^n e^{-\frac{m\,v_\nu^2}{2\,\Theta}}\,4\,\pi\,v_\nu^2\,d\,v_\nu.\,e^{-\frac{\varepsilon_{qa}+\varepsilon_{qb}}{\Theta}}\,d\,x_1\ldots d\,z_n \quad (14)$$

Uit het feit dat hier de snelheden en de coordinaten niet verbonden voorkomen, kunnen wij al aanstonds afleiden dat de snelheidsverdeeling onafhankelijk van de configuratieverdeeling is.

Stelt men nu $d\,x_1\,..\,d\,z_n = d\,\lambda_q$ en is N' het aantal systemen in dit configuratie-element, dan is het aantal systemen in het ensemble, behoorende bij dit element, en waarvoor:

ν_1 bepaalde molekulen hunne snelheden in het interval tusschen v_1 en $v_1 + d\,v_1$

$\nu_\varkappa$ bepaalde molekulen hunne snelheden in het interval tusschen $v_\varkappa$ en $v_\varkappa + d\,v_\varkappa$

ν_k bepaalde molekulen hunne snelheden in het interval tusschen v_k en $v_k + d\,v_k$

hebben, waarbij $\sum_1^k \nu_\varkappa = n$ is,

$$A\prod_1^k \left(4\,\pi\,v_\varkappa^2\,d\,v_\varkappa\right)^{\nu_\varkappa} e^{-\frac{\nu_\varkappa\,m\,v_\varkappa^2}{2\,\Theta}} \quad (15)$$

waarin A eene met N' evenredige constante is.

Om het totale aantal der in dit opzicht aequivalente systemen te vinden moeten we nog met

$$\frac{n!}{\nu_1! \,.\, \nu_\varkappa! \,..\, \nu_k!} \tag{16}$$

vermenigvuldigen.

Daar $\int\limits_0^\infty e^{-\frac{m v_\varkappa^2}{2\Theta}} v_\varkappa^2 \, d v_\varkappa = \sqrt{\frac{\pi \Theta^3}{2 m^3}}$, zal men, om de vraag, welke snelheidsverdeeling in een maximum aantal systemen voorkomt, terug te brengen tot het in § 8 behandelde vraagstuk,

$$f(a_\varkappa) \, d a_\varkappa = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^3} \, e^{-\frac{m v_\varkappa^2}{2\Theta}} \, 4\pi v_\varkappa^2 \, d v_\varkappa$$

moeten stellen, daar toch

$$\sum_1^k f(a_\varkappa) \, d a_\varkappa = 1$$

moet zijn.

Door vermenigvuldiging van (15) en (16) ontstaat dan een uitdrukking met den factor

$$\prod_1^k \frac{[f(a_\varkappa) \, d a_\varkappa]^{\nu_\varkappa}}{\nu_\varkappa!}.$$

De maximaal voorkomende verdeeling is dus die, waarvoor het aantal deeltjes dat de snelheid tusschen

$$v_\varkappa \text{ en } v_\varkappa + d v_\varkappa$$

heeft, bepaald is door de formule

$$\nu_{0\varkappa} = n \frac{4\pi v_\varkappa^2 \, d v_\varkappa}{\sqrt{\left(\frac{2\pi\Theta}{m}\right)^3}} \, e^{-\frac{m v_\varkappa^2}{2\Theta}}. \tag{17}$$

Voor de snelheidsverdeeling in het maximaal voorkomende systeem wordt dus de bekende formule van Maxwell gevonden.

We hebben hier de in § 8 uiteengezette beschouwing toegepast op een geval waarin het aantal intervallen $d a_\varkappa$ oneindig groot is, doch de vorm

$$\frac{4\pi v_\varkappa^2}{\sqrt{\left(\frac{2\pi\Theta}{m}\right)^3}} e^{-\frac{m v_\varkappa^2}{2\Theta}},$$

die voor $f(a_\varkappa)$ in de plaats komt, heeft de eigenschap dat hij voor de overgroote meerderheid der elementen $d v_\varkappa$ gelijk aan 0 gesteld kan worden, en dus het aantal molekulen met de bijbehoorende snelheid $v_\varkappa$ eveneens 0 wordt. Slechts in een beperkt aantal intervallen $d v_\varkappa$ in de nabijheid van de waarde van de snelheid die

$$v_\varkappa^2 e^{-\frac{m v_\varkappa^2}{2\Theta}}$$

zoo groot mogelijk maakt, zullen, om in de termen van het algemeene vraagstuk te spreken, een noemenswaard aantal punten voorkomen. Wij kunnen het aantal in aanmerking komende intervallen, hoewel zeer groot, toch veel kleiner dan n denken, zoodat elk element zooveel molekulen bevat, dat de bij het bewijs der algemeene stelling toegepaste formule van Stirling inderdaad geldig is.

De talrijkheid van afwijkende systemen is ook weer gemakkelijk aan te geven. Is de talrijkheid van het maximaal voorkomende systeem, waarin $\nu_{o\varkappa}$ molekulen een snelheid tusschen $v_\varkappa$ en $v_\varkappa + d v_\varkappa$ hebben, ζ_o, dan is volgens § 8 de talrijkheid ζ_τ van een systeem, waarvoor $\nu_{o\varkappa} + \tau_\varkappa$ deeltjes hunne snelheden in dezelfde intervallen hebben

$$\zeta_\tau = \zeta_o e^{-\frac{1}{2}\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{\nu_{o\varkappa}}}, \tag{18}$$

waarbij $\sum_1^k \tau_\varkappa = 0$ is.

Ik zal de formule (18) gebruiken om de gemiddelde kinetische energie af te leiden. Is de kinetische energie van het maximaal voorkomende systeem ε_{po}, dan is de kinetische energie van het afwijkende systeem dat gekarakteriseerd kan worden door de getallen $\tau_1 \ldots \tau_\varkappa \ldots \tau_k$

$$\varepsilon_{po} + \frac{1}{2} m \sum_{1}^{k} \tau_\varkappa v_\varkappa^2 .$$

Het systeem dat gekenmerkt is door de afwijkingsgetallen $-\tau_1 \ldots -\tau_\varkappa \ldots -\tau_k$, heeft de kinetische energie

$$\varepsilon_{po} + \frac{1}{2} m \sum_{1}^{k} (-\tau_\varkappa) v_\varkappa^2.$$

Het blijkt uit de uitdrukking (18), waarvan de grootte niet verandert als men de teekens van $\tau_1 \ldots \tau_k$ omkeert, dat er telkens evenveel systemen zijn, waarvan de kinetische energie een bepaald bedrag grooter dan ε_{po} is, als systemen waarvan de kinetische energie evenveel beneden ε_{po} ligt. Daaruit volgt onmiddellijk dat *de gemiddelde kinetische energie gelijk is aan de kinetische energie van het meest voorkomende systeem.*

Men kan deze uitkomst ook langs een anderen weg verkrijgen Daar de snelheidsverdeeling in het meest voorkomende systeem door de formule (17) bepaald is, is (volgens een bekende uitkomst der kinetische gastheorie) de kinetische energie van dit systeem gelijk aan $\frac{3}{2} n \Theta$, terwijl door G i b b s (l. c. pag. 47) voor de gemiddelde kinetische energie in het ensemble dezelfde waarde gevonden is Hieruit volgt dus ook de gelijkheid van de gemiddelde kinetische energie en de kinetische energie van het meest voorkomende systeem.

Vroeger is er reeds op gewezen dat voor menige grootheid die in elk systeem eene bepaalde waarde heeft, het gemiddelde voor alle systemen van het ensemble overeenstemt met de waarde die zij in het meest voorkomende systeem heeft. Het is de moeite waard te doen zien dat dit uitkomt zoo men voor die grootheid het aantal deeltjes neemt, die hunne snelheid in een bepaald interval hebben.

Verdeel het geheele interval der snelheden van 0 tot ∞ in twee deelen A_1 en A_2 (A_1 kan bijv. reiken van α tot β, A_2 van 0 tot α en van β tot ∞), en noem de integraal

$$\int 4 \pi v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 \Theta}} d v$$

over A_1 uitgestrekt I_1, en over A_2 uitgestrekt I_2, zoodat

$$I_1 + I_2 = I = \int_0^\infty 4\,\pi\,v^2\,e^{-\frac{m\,v^2}{2\,\Theta}}\,dv = \sqrt{\left(\frac{2\,\pi\,\Theta}{m}\right)^3}.$$

Het aantal van de N stelsels, waarbij k bepaalde molekulen hunne snelheid in A_1 en de $n-k$ andere hunne snelheden in A_2 hebben, bedraagt

$$N\,\frac{I_1{}^k\,I_2{}^{n-k}}{I^n}.$$

Het aantal stelsels, waarin k deeltjes, welke dan ook, hunne snelheid in het interval A_1 en $n-k$ in het interval A_2 hebben, bedraagt

$$N\,\frac{n\,!}{(n-k)\,!\,k\,!}\,\frac{I_1{}^k\,I_2{}^{n-k}}{I^n},$$

waaruit volgt dat gemiddeld een aantal deeltjes

$$\sum_{k=0}^{k=n} \frac{n\,!\,k}{(n-k)\,!\,k\,!}\,\frac{I_1{}^k\,I_2{}^{n-k}}{I^n} = \frac{n\,I_1\,(I_1+I_2)^{n-1}}{I^n} = \frac{n\,I_1}{I}$$

in A_1 ligt.

Door voor het interval A_1 een gebied te nemen, waar de waarde van de snelheid v gelegen is tusschen

$$v_\varkappa \text{ en } v_\varkappa + d\,v_\varkappa,$$

volgt uit de voorgaande formule voor het gemiddeld aantal molekulen die de snelheid in dit interval hebben

$$n_\varkappa = n\,\frac{4\,\pi\,v_\varkappa{}^2\,d\,v_\varkappa}{\sqrt{\left(\frac{2\,\pi\,\Theta}{m}\right)^3}}\,e^{-\frac{m\,v_\varkappa{}^2}{2\,\Theta}},$$

zoodat werkelijk het gemiddeld aantal deeltjes dat snelheden tusschen de grenzen $v_\varkappa$ en $v_\varkappa + d\,v_\varkappa$ heeft, gelijk is aan het aantal deeltjes dat in het meest voorkomende systeem de snelheid tusschen deze grenzen heeft.

Men had bij de verschillende in de voorgaande bladzijden gegeven afleidingen ook van het begin af de verdeeling der snelheden in *al* de systemen van het ensemble (in plaats van de systemen in één bepaald configuratie-element) in het oog kunnen vatten, en had dan voor de snelheidsverdeeling over

de molekulen van het meest voorkomende systeem dezelfde uitkomst gekregen. Ook voor de molekulen van een *bepaald volume-element* van het gas kan de snelheidsverdeeling op soortgelijke wijze afgeleid worden.

Wij zullen nu verder trachten de wijze waarop de molekulen in een gas zich onder de werking der uit- en inwendige krachten over de ruimte verdeelen, en tevens de wijze waarop de verschillende toestanden der molekulen (wat den relatieven stand der samenstellende deelen en de beweging daarvan betreft) in het gas verdeeld zijn, aan te geven.

Dit algemeen en met één slag te doen gaat bezwaarlijk; dus moet men wel bijzondere gevallen achtereenvolgens beschouwen

A. Meeratomige molekulen.

§ 11. Bepaal den stand en den bewegingstoestand van een molekuul door de coordinaten x, y en z van zijn zwaartepunt, door $\dot{x}$, $\dot{y}$ en $\dot{z}$, de snelheden daarvan, voorts door de inwendige coordinaten en de daarbij behoorende momenten.

Zij $d\lambda$ een element van de phase-uitgebreidheid, waarin voor al deze grootheden eene oneindig kleine speelruimte is toegelaten. Dit element kan worden opgevat als het product van een aantal factoren, waarvan elk een element is van een phase-uitgebreidheid die aan al de mogelijke toestanden van één molekuul beantwoordt. Zulk een uitgebreidheid verdeelen wij in elementen $d\lambda_1$, $d\lambda_\varkappa$, $d\lambda_k$. De kinetische energie van een molekuul zij ε_p, de potentieele ε_q. Laat in ε_p de kinetische energie der voortgaande beweging begrepen zijn, en in ε_q de potentieele energie tegenover de uitwendige krachten. Ziet men van de wisselwerking der molekulen af, dan kan men de totale energie $\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$ van een molekuul als een functie van de grootheden die zijn toestand bepalen, beschouwen.

De talrijkheid van een systeem waarin de toestand van $n_\varkappa$ molekulen in het element $d\lambda_\varkappa$ van hunne phase-uitgebreidheid kan worden voorgesteld ($\varkappa$ van 1 tot k) in een ensemble met den modulus Θ is nu

$$\zeta = A \frac{n!}{n_1! \,.\,.\, n_\varkappa! \,.\,.\, n_k!} e^{-\frac{1}{\Theta}\left(n_1 \varepsilon_1 + . \, n_\varkappa \varepsilon_\varkappa + . \, n_k \varepsilon_k\right)} (d\lambda_1)^{n_1} \,.\,.\, (d\lambda_\varkappa)^{n_\varkappa} \,.\,.\, (d\lambda_k)^{n_k} \tag{19}$$

waarin A een constante is.

De waarden van $n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k$ voor welke de talrijkheid maximaal is, en die wij weer door den index 0 onderscheiden, worden bepaald door de voorwaarde dat voor alle waarden van $\varkappa$

$$\frac{1}{n_{0\varkappa}} e^{-\frac{\varepsilon_\varkappa}{\Theta}} d\lambda_\varkappa = \frac{1}{C}$$

of

$$n_{0\varkappa} = C e^{-\frac{\varepsilon_\varkappa}{\Theta}} d\lambda_\varkappa \tag{20}$$

is, met een nieuwe constante C.

§ 12. Men kan nu in de bovenstaande formule $\varepsilon_\varkappa$ in deelen splitsen en $d\lambda_\varkappa$ in factoren ontbinden, en vervolgens naar sommige veranderlijken integreeren. Zoo kan men er uit afleiden:

1°. De wet van Maxwell voor de snelheden der zwaartepunten.

Deze snelheden komen in alle gevallen in de uitdrukking die $\varepsilon_\varkappa$ bepaalt, gescheiden van alle andere snelheden en coordinaten voor. Integreert men dus (20) over alle configuratien en over de momenten die aan de inwendige bewegingen beantwoorden, dan verkrijgt men een vorm die volkomen met (17) overeenstemt, als men geschikte elementen in de uitgebreidheid der zwaartepunts-snelheden invoert, en de verschillende constanten zoo bepaalt dat $\sum_1^k n_{0\varkappa} = n$ is, waarbij k het aantal elementen is, waarin men die snelheidsuitgebreidheid verdeeld denkt. Men ziet gemakkelijk in dat de op deze wijze afgeleide verdeeling van de snelheden der zwaartepunten in alle agregaatstoestanden en hoe gecompliceerd de molekulen ook mogen zijn, geldt.

2°. De wet van Boltzmann voor de inwendige configuratie en den inwendigen bewegingstoestand.

Men moet hiertoe integreeren over de snelheden der zwaarte-

punten en de coordinaten die de plaats van de molekulen in de ruimte bepalen (waarvoor men de coordinaten van het zwaartepunt der molekulen kan kiezen). In de uitdrukking voor de inwendige energie komen bij sommige onderstellingen de inwendige coordinaten met de inwendige momenten verbonden voor; hierdoor staan dan mathematische bezwaren de bepaling van de verdeelingswet voor een bepaald inwendig moment of eene coordinaat in den weg.

3°. Den invloed der uitwendige krachten op de dichtheid.

Om dezen invloed te onderzoeken heeft men over alle snelheden (momenten) en inwendige coordinaten te integreeren. Daardoor verkrijgt men, gelijk men gemakkelijk inziet, terstond de wijze, waarop de dichtheid van de coordinaten afhangt.

§ 13. Ook de logarithmus van ζ is voor het meest voorkomende systeem een maximum. Om de voorwaarde daarvoor te vinden mogen wij stellen

$$\log \zeta = C + \sum_1^k \left[- n_\varkappa \log n_\varkappa + n_\varkappa \log d\,\lambda_\varkappa - \frac{n_\varkappa\, \varepsilon_\varkappa}{\Theta} \right],$$

Beschouwt men nu systemen van een bepaalde energie (men kan zich bijv. voorstellen dat aan de energie reeds hare meest voorkomende waarde is gegeven), dan zal de voorwaarde voor het maximaal voorkomen van een systeem zijn dat

$$\sum_1^k \left[- n_\varkappa \log n_\varkappa + n_\varkappa \log d\,\lambda_\varkappa \right] \tag{21}$$

een maximum is. Ik zal nu aantoonen dat deze voorwaarde overeenstemt met de bekende door Boltzmann afgeleide voorwaarde dat

$$\mathrm{H} = \int f \log f\, d\lambda \tag{22}$$

een minimum is.

Voor $n_\varkappa$ mag men nl. schrijven $f\, d\,\lambda_\varkappa$. Daardoor gaat (21) over in

$$- \sum_1^k f\, d\,\lambda_\varkappa \log f,$$

waardoor men aanstonds tot de voorwaarde van Boltzmann komt.

Het is de groote verdienste van Boltzmann, te hebben aangetoond dat voor een molekulair ongeordend systeem de grootheid H werkelijk door de botsingen afneemt. In de beschouwingen van Gibbs blijkt de waarschijnlijkheid van het afnemen van H hieruit, dat een systeem van minder talrijk voorkomende toestanden naar den meest voorkomenden toestand, waarin H een minimum is, overgaat.

B. Eenatomige molekulen als veerkrachtige bollen beschouwd, onder den invloed van uitwendige krachten en van hunne onderlinge aantrekking, met inachtneming van de uitgebreidheid der deeltjes. Werkingsspheer homogeen gevuld.

§ 14. Wij stellen de onderstelling op den voorgrond, dat in het meest voorkomende systeem (en hetzelfde mag men dan met voldoende benadering van alle systemen aannemen) de werkingsspheer zeer vele deeltjes bevat en bij de bepaling der potentieele energie die bij de onderlinge aantrekking behoort, als doorloopend en homogeen gevuld beschouwd mag worden. Dan mag men, de potentieele energie van twee molekulen buiten elkaars werking 0 rekenende, voor de potentieele energie van een molekuul ten opzichte van de andere stellen $-\alpha \mathfrak{n}$, waar $\mathfrak{n}$ het aantal molekulen per volume-eenheid en α een constante is. (Men kan hieruit de onderlinge potentieele energie van een aantal deeltjes door vermenigvuldiging met het aantal vinden, maar moet dan, daar men elk paar dubbel heeft geteld, door 2 deelen). Zij verder de uitwendige potentieele energie voor een molekuul ε_u.

Daar wij nu met de uitgebreidheid van de molekulen rekening willen houden, moeten wij in de 6 n-dimensionale ruimte der phase-uitgebreidheid (of in de 3 n-dimensionale ruimte der configuratie-uitgebreidheid) zekere gebieden uitsluiten. Deze uitsluitingen nauwkeurig te bepalen is hoogst bezwaarlijk. Bij de bespreking van den druk door een gas uitgeoefend zal ik ze benaderd aangeven, doch ook zonder dat te doen kan men reeds het een en ander omtrent de configuratieverdeeling afleiden.

Verdeel de ruimte die door het stelsel wordt ingenomen in k *gelijke* elementen dV. Wanneer in een element $dV_\varkappa$, $n_\varkappa$

molekulen liggen, is nog eene zekere speelruimte voor de 3 $n_\varkappa$ coordinaten van de middelpunten dezer deeltjes toegelaten. De grootte dezer speelruimte in de 3 $n_\varkappa$-dimensionale ruimte die bij deze coordinaten, afgezien van alle andere en van de snelheden behoort, zij

$$\chi(n_\varkappa).$$

Deze uitdrukking heeft eene bepaalde waarde zoodra $dV_\varkappa$, $n^\varkappa$ gegeven zijn, als men bovendien nog den vorm en de grootte der molekulen, dus bij bolvormige deeltjes, zooals wij onderstellen zullen, de middellijn σ kent. Ik stel χ als eene functie van $n_\varkappa$ voor, omdat ik aan $dV_\varkappa$ eene eens voor al vastgestelde grootte toeken. Nu is de talrijkheid van een systeem dat $n_\varkappa$ deeltjes in het element $dV_\varkappa$ bevat

$$\zeta = A \frac{n!}{n_1! \,..\, n_\varkappa! \,..\, n_k!} \chi(n_1) \,..\, \chi(n_\varkappa) \,..\, \chi(n_k) \times$$
$$\times\, e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\sum\limits_1^k n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa} - \frac{1}{2}\alpha \sum\limits_1^k \frac{n^2_\varkappa}{dV_\varkappa}\right]} \qquad (23)$$

We kunnen hierbij denken dat over de snelheden geintegreerd is, of ook een bepaald element van de snelheidsuitgebreidheid in het oog vatten. De constante A heeft hierop betrekking.

Om nu op te sporen voor welke waarden $n_{o\varkappa}$ der $n_\varkappa$'s deze uitdrukking een maximum is, vergelijken wij de talrijkheid van het systeem $n_{o1} \,..\, n_{o\lambda} \,..\, n_{o\varkappa} \,..\, n_{ok}$ met de talrijkheid van het systeem $n_{o1} \,..\, n_{o\lambda}-1 \,..\, n_{o\varkappa}+1 \,..\, n_{ok}$. Uit de voorwaarde dat de talrijkheid van het eerste systeem grooter moet zijn dan die van het tweede, volgt de ongelijkheid

$$\frac{\chi(n_{o\varkappa})\,\chi(n_{o\lambda})}{n_{o\lambda}}\, e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\lambda} - \frac{\alpha\, n_{o\lambda}}{dV_\lambda}\right]} >$$
$$> \frac{\chi(n_{o\varkappa}+1)\,\chi(n_{o\lambda}-1)}{n_{o\varkappa}+1}\, e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\varkappa} - \frac{\alpha\, n_{o\varkappa}}{dV_\varkappa}\right]} \qquad (24)$$

Tot eene tweede ongelijkheid voert ons de vergelijking van het maximale systeem met het systeem $n_{o1} \,..\, n_{o\lambda}+1 \,..\, n_{o\varkappa}-1 \,..\, n_{ok}$, nl.

$$\frac{\chi(n_{o\lambda})\,\chi(n_{o\varkappa})}{n_{o\varkappa}}\,e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\varkappa}-\frac{\alpha\, n_{o\varkappa}}{dV_\varkappa}\right]} >$$

$$> \frac{\chi(n_{o\lambda}+1)\,\chi(n_{o\varkappa}-1)}{n_{o\lambda}+1}\,e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\lambda}-\frac{\alpha\, n_{o\lambda}}{dV_\lambda}\right]} \qquad (24a)$$

Daar men $n_{o\lambda}$ en $n_{o\varkappa}$ als groote getallen mag beschouwen, kan men uit deze ongelijkheden de gelijkheid

$$\frac{1}{n_{o\lambda}}\,\frac{\chi(n_{o\lambda}+1)}{\chi(n_{o\lambda})}\,e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\lambda}-\frac{\alpha\, n_{o\lambda}}{dV_\lambda}\right]} =$$

$$= \frac{1}{n_{o\varkappa}}\,\frac{\chi(n_{o\varkappa}+1)}{\chi(n_{o\varkappa})}\,e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\varkappa}-\frac{\alpha\, n_{o\varkappa}}{dV_\varkappa}\right]} \qquad (24b)$$

afleiden. De talrijkheid is dus een maximum als voor elke waarde van $\varkappa$ van 1 tot k geldt

$$\frac{1}{n_\varkappa}\,\frac{\chi(n_\varkappa+1)}{\chi(n_\varkappa)}\,e^{-\frac{1}{\Theta}\left[\varepsilon_{u\varkappa}-\frac{\alpha\, n_\varkappa}{dV_\varkappa}\right]} = C \qquad (25)$$

(ter bekorting heb ik thans weder den index 0 weggelaten).

De vergelijking (25) bepaalt hoe bij gegeven uitwendige krachten de molekulen over de ruimte verdeeld zijn.

Zijn er geen uitwendige krachten, dan kunnen we $\varepsilon_{u\varkappa} = 0$ stellen. Er wordt dan aan de gevonden voorwaarde voldaan door

$$n_1 = \ldots\, n_\varkappa = \ldots\, n_k,$$

dat is door eene homogene verdeeling.

§ 15. Men had ook aan de verschillende elementen $dV_\varkappa$ verschillende grootten kunnen toekennen. Men moet dan voor $\chi(n_\varkappa)$ in de plaats schrijven $\chi(n_\varkappa, dV_\varkappa)$. Als voorwaarde voor het maximum vindt men

$$\frac{1}{n_\varkappa}\,\frac{\chi(n_\varkappa+1, dV_\varkappa)}{\chi(n_\varkappa, dV_\varkappa)}\,e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_{u\varkappa}-\alpha\, \mathbf{n}_\varkappa)} = C,$$

waarin $\mathfrak{n}_\varkappa$ *de dichtheid*, d. w. z. het aantal molekulen per volume-eenheid, in het element $dV_\varkappa$ is. Nu moet de verdeeling over de ruimte onafhankelijk zijn van de keus der volume-elementen, en dus moet dit ook van C gelden. Men kan bijv. in een deel der ruimte de elementen onveranderd laten en in het andere deel, waar dan C hetzelfde blijven moet, de elementen grooter of kleiner maken. Derhalve moet de uitdrukking

$$\frac{1}{\mathfrak{n}_\varkappa dV_\varkappa} \frac{\chi(n_\varkappa + 1, dV_\varkappa)}{\chi(n_\varkappa, dV_\varkappa)} e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_{u\varkappa} - \alpha \mathfrak{n}_\varkappa)}$$

bij bepaalde waarden van $\mathfrak{n}_\varkappa$ en $\varepsilon_{u\varkappa}$ onafhankelijk van de grootte van het element zijn, waaruit volgt dat voor een bepaald volume-element $dV_\varkappa$ de uitdrukking $\frac{\chi(n_\varkappa + 1)}{\chi(n_\varkappa)}$ den vorm

$$\frac{\chi(n_\varkappa + 1)}{\chi(n_\varkappa)} = f(\mathfrak{n}_\varkappa)\, dV_\varkappa \tag{26}$$

moet hebben, waarin $f(\mathfrak{n}_\varkappa)$ alleen van $\mathfrak{n}_\varkappa$ afhangt, of, wanneer wij verder den index weglaten,

$$\frac{\chi(n+1)}{\chi(n)} = f(\mathfrak{n})\, dV. \tag{27}$$

Ik zal nu trachten deze uitkomst ook door directe beschouwing van χ af te leiden.

Wanneer men deze grootheid wil bepalen, heeft men in eene $3n$-dimensionale ruimte over alle punten te integreeren, waarvoor de n middelpunten binnen een volume-element dV liggen, terwijl die punten moeten worden uitgesloten, die door de reeds meer genoemde ongelijkheden zijn gekenmerkt.

Om nu deze integratie uit te voeren denken wij ons n ruimten dV, die we van 1 tot n nummeren. We verdeelen elke dV op dezelfde wijze in een zeer groot aantal elementen die klein zijn ten opzichte van $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Punten, die in de n ruimten dezelfde plaats innemen, zal ik met dezelfde letter aanduiden, de elementen aan gelijk gelegen punten worden

eveneens door hetzelfde teeken aangeduid. Ik zal de elementen $d\tau_1 \ldots d\tau_\rho \ldots d\tau_\nu$ noemen. De grootheid χ zal nu bestaan uit een som van producten van n factoren van den vorm

$$d\tau_\alpha \ldots d\tau_\beta \ldots d\tau_\eta \, d\tau_\zeta \tag{28}$$

waar elke ruimte dV ons een factor levert. Men mag echter wegens de genoemde ongelijkheden niet alle mogelijke combinatiën nemen, en de uitkomst wordt dus *niet*, zooals dan het geval zou zijn

$$\chi = (dV)^n.$$

Om nu de producten (28) die tot χ bijdragen, aan te wijzen, kan men in de eerste ruimte een willekeurig element $d\tau_\alpha$ aan een punt P_α gelegen kiezen. In de tweede ruimte kunnen vervolgens als factor voor het product (28) nog al die elementen gekozen worden, die liggen buiten een bol met den straal σ om P_α beschreven, de elementen dus van een gebied $dV - \frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Kiest men in dit gebied een element aan een punt P_β gelegen, dan is voor het element dat als bijdrage van de derde ruimte tot het product (28) optreedt, een verschillende speelruimte over, al naar gelang:

a. de afstand $P_\alpha P_\beta$ grooter dan 2σ is; er blijft dan voor het element een speelruimte $dV - 2.\frac{4}{3}\pi\sigma^3$ over, of wel

b. de afstand $P_\alpha P_\beta$ kleiner dan 2σ is; er blijft dan voor het element een speelruimte $dV - q.\frac{4}{3}\pi\sigma^3$ over, waarbij de coefficient q, die tusschen 1 en 2 ligt, van de lengte van $P_\alpha P_\beta$ afhangt.

Zoo kan men voortgaan. Het aantal gevallen dat bij de beschouwing van de grootte der voor de keuze van een element nog beschikbare ruimte moet onderscheiden worden, wordt steeds grooter, naarmate men de elementen die ruimten van een hooger rangnummer tot het product (28) bijdragen, te beschouwen heeft.

Ten slotte komt men tot de ruimte van het nummer n. Bij elke bepaalde keus der elementen in de ruimten 1 tot $n-1$ blijft in de ruimte n een bepaald stuk over voor de keuze van het n^e element. Men kan nu de producten (28) zoo som-

meeren, dat men eerst die producten bijeenvoegt, waarvan de eerste $n-1$ factoren $d\tau_1 \ldots d\tau_\eta$ dezelfde zijn; deze leveren tot de som een bijdrage

$$d\tau_\alpha \, d\tau_\beta \ldots d\tau_\eta \, B,$$

waarin B het in de n^e ruimte beschikbare stuk is. Wegens het groote aantal der n molekulen zal nu voor de overgroote meerderheid der combinatiën, waarin men de elementen der eerste $n-1$ ruimten kan verbinden, het stuk B in de n^e ruimte gelijk zijn, zoodat dus χ den vorm

$$\chi(n) = P\,B$$

heeft. P is een som van alle met de gestelde voorwaarden vereenigbare producten van $n-1$ elementen uit de eerste $n-1$ ruimten, en is dus gelijk aan $\chi(n-1)$, zoodat men vindt

$$\chi(n) = \chi(n-1).\ B.$$

Dat nu de grootheid B evenredig met het element dV is, en verder alleen van het aantal $\mathfrak{n}$ der molekulen per volumeeenheid afhangt, ziet men in, als men bedenkt dat, wanneer dV uit eenige gelijke elementen is samengesteld, in elk daarvan de uitsluitingen die de ligging van $d\tau$ beperken, kunnen geacht worden dezelfde te zijn

Een met het bovenstaande analoge redeneering had men ook op het geheele volume V waarin zich de n molekulen bevinden, kunnen toepassen. Stelt men de configuratie-uitgebreidheid die aan het volume V, met inachtneming van de uitsluitingen ten gevolge van de uitgebreidheid der molekulen beantwoordt, door

$$\chi(n, V)$$

voor, dan vindt men voor $\chi(n, V)$ een dergelijke uitkomst als voor $\chi(n_\varkappa, dV_\varkappa)$, nl.

$$\frac{\chi(n, V)}{\chi(n-1, V)} = V f\left(\frac{n}{V}\right). \qquad (29)$$

Ik zal de functie χ nog in een vorm brengen, waarvan

in het volgende gebruik kan gemaakt worden. We kunnen uit (27) afleiden dat

$$\frac{\chi(n)}{\chi(n-1)} = f\left(\frac{n}{dV}\right) dV$$

is. Dus geldt ook

$$\frac{\chi(n-\nu)}{\chi(n-\nu-1)} = f\left(\frac{n-\nu}{dV}\right) dV.$$

Past men deze betrekking toe voor $\nu = 0, 1..$, en bedenkt men dat $\chi(1) = dV$ is, dan ziet men gemakkelijk in dat

$$\chi(n) = (dV)^n \prod_{0}^{n-2} f\left(\frac{n-\nu}{dV}\right).$$

Voor het product in het tweede lid kan men nu ω^n schrijven, waarbij ω weder een functie van $\frac{n}{dV}$ is, en we krijgen dus

$$\chi(n_\varkappa, dV_\varkappa) = (\omega\, dV_\varkappa)^{n_\varkappa} \tag{30}$$

en ook

$$\chi(n, V) = (\omega V)^n. \tag{31}$$

§ 16. Ter bepaling van de constante C in de vergelijking (25) kan men op de volgende wijze te werk gaan.

Men heeft

$$\sum_1^k n_\varkappa = n.$$

Hieruit volgt met behulp van (25)

$$\frac{1}{C} \sum_1^k \frac{\chi(n_\varkappa + 1)}{\chi(n_\varkappa)} e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_{u\varkappa} - \alpha \mathfrak{n}_\varkappa)} = n.$$

Past men vervolgens (26) toe, dan gaat de vergelijking over in

$$\frac{1}{C} \sum_1^k f(\mathfrak{n}_\varkappa)\, e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_{u\varkappa} - \alpha \mathfrak{n}_\varkappa)} dV_\varkappa = n,$$

waarvoor men kan schrijven

$$\frac{1}{C}\int f(\mathfrak{n})\, e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_u - \alpha\,\mathfrak{n})}\, d\,V = n. \qquad (32)$$

De hierin voorkomende grootheid $\mathfrak{n}$ hangt van de coordinaten en van C af, eene afhankelijkheid, die men kan bepalen door in de formule (25) voor $\frac{\chi\,(n_\varkappa + 1)}{\chi\,(n_\varkappa)}$ de door (26) gegeven waarde in de plaats te stellen; men vindt dan

$$\frac{1}{\mathfrak{n}}\, f(\mathfrak{n})\, e^{-\frac{1}{\Theta}(\varepsilon_{u\varkappa} - \alpha\,\mathfrak{n})} = C \qquad (33)$$

Kent men de functie f zoo kan men met behulp van (33) $\mathfrak{n}$ in de coordinaten en C uitdrukken. De aldus gevonden waarde in (32) substitueerende, verkrijgt men eene vergelijking die ter bepaling van C kan dienen.

C. Veerkrachtige bolvormige molekulen onder den invloed van de onderlinge aantrekking en van uitwendige krachten. Straal der werkingsspheer kleiner dan onder B ondersteld werd

§ 17. In tegenstelling met het vorige geval onderstellen we thans dat deze straal kleiner is dan of vergelijkbaar met den afstand van naast elkaar liggende deeltjes, b. v. met den afstand bij cubische rangschikking. Wij verdeelen het volume V waarin het gas bevat is, weer in k elementen $dV_1 \ldots dV_\varkappa \ldots dV_k$, en kiezen deze elementen groot ten opzichte van den straal der werkingsspheer. Wij vestigen onze aandacht op alle mogelijke posities die de $n_\varkappa$ molekulen in het element $dV_\varkappa$ kunnen hebben, en aan welke een zeker element I der configuratie-uitgebreidheid $(x_1 \ldots z_{n_\varkappa})$ beantwoordt. Bij elke positie bestaat een zekere potentieele energie der onderlinge werking ε_{qi}.

Zij nu

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_{qi}}{\Theta}}\, d\,x_1 \ldots d\,z_{n_\varkappa} = \vartheta\,(n_\varkappa), \qquad (34)$$

waarbij de integraal over I wordt uitgestrekt. Dan zal $\vartheta\,(n_\varkappa)$

evenals vroeger $\chi(n_\varkappa)$ geheel bepaald zijn, als $dV_\varkappa$, $n_\varkappa$ en σ, alsmede de onderlinge aantrekking gegeven zijn. Door eene berekening die hiermede begint dat men de uitdrukking (2) van pag. 7 (waarin nu n door $3n$ moet worden vervangen) naar de momenten integreert, krijgt men voor de talrijkheid (pag. 11) van een stelsel $(n_1 \ldots n_\varkappa \ldots n_k)$ de formule

$$N\, n!\, e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \prod_1^k \frac{\vartheta(n_\varkappa)}{n_\varkappa!}\, e^{-\frac{n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}},$$

waarin $\varepsilon_{u\varkappa}$ de potentieele energie ten opzichte van de uitwendige krachten is voor een molekuul dat in het element $dV_\varkappa$ is gelegen.

Door een dergelijke redeneering als bij de afleiding van (25) werd gebezigd, vindt men dat voor het systeem waarvan de talrijkheid maximaal is, de aantallen $n_\varkappa$ aan de betrekking

$$\frac{1}{n_\varkappa} \frac{\vartheta(n_\varkappa+1)}{\vartheta(n_\varkappa)}\, e^{-\frac{\varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}} = C \tag{35}$$

voldoen.

Deze formule bepaalt hoe in dit geval de molekulen zich over de ruimte verdeelen. Zoo er geen uitwendige krachten zijn, wordt er door een homogene verdeeling aan voldaan. Op dezelfde wijze redeneerend als bij de beschouwing van de functie χ geschiedde, kan men voor ϑ afleiden:

$$\frac{\vartheta(n_\varkappa+1)}{\vartheta(n_\varkappa)} = f(\mathbf{n}_\varkappa)\, dV_\varkappa, \tag{36}$$

$$\vartheta(n_\varkappa, dV_\varkappa) = (\omega\, dV_\varkappa)^{n_\varkappa},\ \vartheta(n, V) = (\omega\, V)^n, \tag{37}$$

waar ω eene zekere functie van de dichtheid $\mathbf{n}$ is, die als er geen aantrekkende krachten zijn overgaat in de functie die in § 15 met dezelfde letter werd aangeduid.

§ 18. In de thermodynamica wordt bij de behandeling van soortgelijke problemen de stelling toegepast, dat de vrije energie een minimum is, en het ligt dus voor de hand naar den samenhang van de grootheden χ en ϑ met de thermo-

dynamische vrije energie te vragen. Door Gibbs is reeds bewezen dat de grootheid Ψ, die ik de *statistische* vrije energie zal noemen, met de thermodynamische vrije energie overeenstemt, zoodat wij hebben na te gaan hoe Ψ met de talrijkheid ζ samenhangt, bij de beschouwing waarvan wij tot de grootheden $\varkappa$ en ϑ gevoerd werden. Daarbij moeten wij in acht nemen dat, terwijl ζ voor elke groep aequivalente systemen kan worden aangegeven, Ψ op het ensemble in zijn geheel betrekking heeft.

Om nu het verband van Ψ en ζ na te gaan zullen we op elk element $dV_\varkappa$ afzonderlijk de beschouwingswijze van Gibbs toepassen. Stel dat er, in het meest voorkomende systeem, in $dV_\varkappa$, $n_\varkappa$ deeltjes liggen en beschouw het kanonisch ensemble met den modulus Θ, dat uit dit element als systeem beschouwd, is op te bouwen. We bepalen voor dit ensemble de statistische vrije energie $\Psi_\varkappa$, waaronder wij thans de potentieele energie $n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}$ niet begrepen zullen denken. $\Psi_\varkappa$ is dan gegeven door de formule

$$e^{\frac{-\Psi_\varkappa - n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2} n_\varkappa} e^{\frac{-n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}} \vartheta(n_\varkappa, dV_\varkappa). \qquad (38)$$

Om deze formule aan te toonen moet men overwegen dat volgens (3) (pag. 8) de bedoelde statistische vrije energie bepaald is door de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi_\varkappa}{\Theta}} = \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} dq_1 \ldots dp_1 \ldots,$$

wanneer wij in het tweede lid in de energie ε de uitwendige potentieele energie weglaten.

Integreeren we nu vooreerst over de snelheden, dan vinden we

$$e^{-\frac{\Psi_\varkappa}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2} n_\varkappa} \int e^{-\frac{\varepsilon_{qi}}{\Theta}} dq_1 \ldots$$

De integraal in het tweede lid is volgens de definitie van

de functie ϑ (pag. 49) gelijk aan $\vartheta\,(n_\varkappa, dV_\varkappa)$, waardoor men onmiddellijk tot (38) komt.

Wij vergelijken nu de gevonden waarde van $\Psi_\varkappa$ met die, welke deze grootheid heeft wanneer, bij denzelfden modulus, de $n_\varkappa$ molekulen in een volume besloten zijn, zoo groot dat het aantal molekulen per volume-eenheid gelijk aan een vastgesteld getal ν is. Wij nemen aan dat dit volume zoo groot is, dat van de inwendige potentieele energie kan worden afgezien, terwijl het zich op een plaats bevindt, waar de potentieele energie der uitwendige krachten 0 is. Den hierdoor bepaalden toestand zullen we den nultoestand noemen. Wegens de gemaakte onderstelling kan men voor $\vartheta\,(n_\varkappa, dV_\varkappa)$ schrijven $\left(\frac{n_\varkappa}{\nu}\right)^{n_\varkappa}$. Daar nl. zoowel van de inwendige potentieele energie, als van de uitgebreidheid der molekulen mag worden afgezien, wordt voor den nultoestand

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_{qi}}{\Theta}} d\,q_1 \,.\,. = \int d\,q_1 \,.\,. = (v)^{n_\varkappa}$$

waarin v het volume van het thans beschouwde stelsel, dat is $\frac{n_\varkappa}{\nu}$, is.

Voor de statistische vrije energie $\Psi_{o\varkappa}$ in den nultoestand vinden we dus

$$e^{-\frac{\Psi_{o\varkappa}}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}\,n_\varkappa} \left(\frac{n_\varkappa}{\nu}\right)^{n_\varkappa}. \qquad (39)$$

Uit de vergelijkingen (38) en (39) volgt door deeling

$$e^{-\frac{\Psi_\varkappa - \Psi_{o\varkappa} + n_\varkappa\,\varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}} = \nu^{n_\varkappa}\, n_\varkappa^{\,-n_\varkappa}\, e^{-\frac{n_\varkappa\,\varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}}\, \vartheta\,(n_\varkappa, dV_\varkappa), \qquad (40)$$

waaruit, als men voor alle elementen op soortgelijke wijze te werk gaat, volgt

$$e^{-\frac{1}{\Theta}\sum_1^k [\Psi_\varkappa - \Psi_{o\varkappa} + n_\varkappa\,\varepsilon_{u\varkappa}]} = \nu^n \prod_1^k n_\varkappa^{\,-n_\varkappa}\, e^{-\frac{n_\varkappa\,\varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}}\, \vartheta(n_\varkappa, dV_\varkappa). \qquad (41)$$

Wij hebben op pag. 50 gezien dat de evenwichtsvoorwaarde, wat de stofverdeeling betreft, gevonden wordt door het product in het tweede lid tot een maximum te maken. Wel vonden wij eigenlijk dat voor het meest voorkomende systeem de vorm

$$\prod_1^k \frac{e^{-\frac{n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}}{\Theta}} \vartheta(n_\varkappa, d V_\varkappa)}{n_\varkappa !}$$

een maximum is, doch bij het onderzoek naar het maximum mag $n_\varkappa !$ door $e^{-n_\varkappa} n_\varkappa^{n_\varkappa}$ worden vervangen, daar de invloed van den factor $\sqrt{2 \pi n_\varkappa}$ dan te verwaarloozen is.

De voorwaarde die het meest voorkomende systeem bepaalt, nl. dat de talrijkheid een maximum is, is dus aequivalent met de voorwaarde dat

$$\sum_1^k [\Psi_\varkappa - \Psi_{o\varkappa} + n_\varkappa \varepsilon_{u\varkappa}]$$

een minimum is.

Bedenkt men nu dat men bij de thermodynamische behandeling de som der vrije en der potentieele energie tot een minimum maakt, dat men de eerste opvat als de som van de vrije energieën der verschillende volume-elementen, en dat men voor elk daarvan nagaat wat de vrije energie meer is dan in zekeren nultoestand, dan blijkt de volledige overeenstemming der beide methoden.

Een andere opmerking moge hier nog aan worden toegevoegd. Wanneer men met een gas te doen heeft, dat vrij is van uitwendige krachten, en dus overal dezelfde dichtheid heeft, kan men voor het geheele gas de statistische vrije energie Ψ in vergelijking met hare waarde in den door de dichtheid ν bepaalden nultoestand op dezelfde wijze aangeven als wij het boven voor een enkel volume-element gedaan hebben. Het verdient nu de aandacht dat de op deze wijze voor het geheele gas berekende statistische vrije energie gelijk is aan de som der overeenkomstige grootheden voor de verschillende volume-elementen.

Men heeft n.l, als Ψ_o betrekking heeft op een toestand

waarin de n deeltjes zich in een volume $\frac{n}{\nu}$ bevinden, analoog met (40)

$$e^{-\frac{\Psi-\Psi_o}{\Theta}} = \nu^n n^{-n} \vartheta(n, V). \qquad (42)$$

Verder kan men (verg. pag. 50) voor $\vartheta(n_\varkappa, dV_\varkappa)$ schrijven $(\omega\, dV_\varkappa)^{n_\varkappa}$, waarin ω eene functie van de dichtheid is, en voor $\vartheta(n, V)$ de uitdrukking $(\omega V)^n$. Neemt men dit in aanmerking, dan ziet men gemakkelijk in dat (41) voert tot de betrekking

$$e^{-\frac{1}{\Theta}\sum_1^k [\Psi_\varkappa - \Psi_{o\varkappa}]} = \nu^n \prod_1^k n_\varkappa^{-n_\varkappa} (\omega\, d\, V_\varkappa)^{n_\varkappa} =$$

$$= \nu^n \prod_1^k \left(\frac{\omega}{n_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} = \nu^n \left(\frac{\omega}{n_\varkappa}\right)^n = \nu^n\, n^{-n} (\omega V)^n$$

en dat dus blijkens (42)

$$\sum_1^k [\Psi_\varkappa - \Psi_{o\varkappa}] = \Psi - \Psi_o$$

is.

§ 19. We hebben tot nu toe aangenomen dat in het meest voorkomende systeem de toestand in elk volume-element volkomen bepaald is door grootheden die betrekking hebben op dat element alleen. De talrijkheid van het meest voorkomende systeem en van weinig van dit systeem afwijkende stelsels kan men dan gemakkelijk opschrijven. Voor sterker afwijkende stelsels geldt de onderstelling niet, doch deze komen zoo weinig voor, dat men de moeilijkheden die ze zouden kunnen opleveren kan ontgaan door ze maar geheel te verwaarloozen.

Het vraagstuk wordt ingewikkelder zoo ook voor het meest voorkomende systeem niet langer geldt dat al de grootheden die op een element betrekking hebben, door de dichtheid in dat element alleen bepaald zijn. Men moet dit aannemen voor stelsels waarin capillaire verschijnselen plaats hebben, b. v. voor de overgangslaag tusschen twee homogene gebieden van ver-

schillende dichtheid, of als er zoo sterke uitwendige krachten werken, dat reeds voor twee op elkaar volgende molekulen de uitwendige potentieele energie merkbaar verschillend moet worden geacht.

De stofverdeeling in het meest voorkomende systeem is in zulke gevallen zoo dat de energie van een molekuul in een bepaald element niet langer alleen van de dichtheid in dat element afhangt. De omringende dichtheden oefenen mede invloed uit. Met behulp van de methode van Gibbs kan men nu ook in dit geval, zoolang althans voor nabij liggende molekulen de potentieele energie slechts *weinig* verschillend is, de evenwichtsvoorwaarden streng afleiden. Men kan nl. beginnen met de verdeeling in de elementen der overgangslaag continu en bekend te onderstellen, en met behulp van deze verdeeling de energie per molekuul berekenen, die dan, behalve van de dichtheid ook nog van hare differentiaalquotienten naar de coordinaten afhangt. Vervolgens kan men de talrijkheid van het systeem bepalen in een ensemble van gegeven modulus. De voorwaarden waaronder deze talrijkheid maximaal is leeren ons dan de eigenschappen van een werkelijk systeem kennen. Men kan, geloof ik, op deze wijze aan de onderstelling omtrent de entropie waarvan van der Waals in zijne *Thermodynamische theorie der capillariteit in de onderstelling van continue* (en langzame) *dichtheidsverandering* uitgaat, een volkomen bevredigenden vorm geven, maar ik zal mij thans met deze vraagstukken niet bezig houden.

§ 20. Wij zullen nu de grootheid $\frac{\bar{\varepsilon} - \Psi}{\Theta}$ beschouwen, waarvan Gibbs heeft aangetoond dat zij met de entropie overeenstemt, en die ik daarom de *statistische* entropie zal noemen en door η zal voorstellen.

Bepalen wij ons tot het geval van volkomen veerkrachtige molekulen, waarvan de werkingsspheer homogeen gevuld is en die vrij zijn van uitwendige krachten, dan is Ψ bepaald door de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \chi(n, V)\, e^{\frac{n^2 \alpha}{2\Theta V}}. \tag{43}$$

Hierin stelt χ het deel der configuratie-uitgebreidheid voor, waar stelsels kunnen voorgesteld zijn en waarover in § 15 gesproken is. Voor de gemiddelde energie in het ensemble heeft men

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} n\Theta - \frac{n^2 \alpha}{2V} \tag{44}$$

en voor de statistische entropie vindt men dus met behulp van (43) en (44)

$$\eta = \frac{3}{2} n + \frac{3}{2} n \log(2\pi\Theta m) + \log \chi(n, V). \tag{45}$$

Bedenkt men dat $\chi(n, V) = (\omega V)^n$, dan vindt men

$$\eta = \text{Const.} + \frac{3}{2} n \log\Theta + n \log(\omega V). \tag{46}$$

Kan men afzien van de wisselwerking der molekulen en van hunne uitgebreidheid dan wordt $\varepsilon = \frac{3}{2} n\Theta$, $\chi(n, V) = V^n$ en

$$\eta = \frac{3}{2} n + \frac{3}{2} n \log(2\pi\Theta m) + n \log V. \tag{47}$$

In het geval dat men met een mengsel van ideale gassen te doen heeft is de entropie eveneens gemakkelijk te bepalen.

Stel dat zich n_1 molekulen van een gas A en n_2 molekulen van een gas B in een zeer groot volume V bevinden. We zien af van de onderlinge aantrekkingen. De energie (die dus geheel kinetisch is), is dan $\frac{3}{2} n_1 \Theta + \frac{3}{2} n_2 \Theta$.

Voor Ψ vinden we nu door over de snelheden te integreeren

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m_1)^{\frac{3}{2}n_1} (2\pi\Theta m_2)^{\frac{3}{2}n_2} \int d q_{11} \ldots d q_{21} \ldots$$

Als wij de uitgebreidheid der molekulen verwaarloozen, valt de laatste integraal uiteen in $n_1 + n_2$ integralen over een gebied V; voor Ψ vinden we dus

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m_1)^{\frac{3}{2}n_1} (2\pi\Theta m_2)^{\frac{3}{2}n_2} V^{n_1+n_2}$$

en voor de statistische entropie

$$\eta = \frac{3}{2} n_1 + \frac{3}{2} n_2 + \frac{3}{2} n_1 \log(2\pi\Theta m_1)$$
$$+ \frac{3}{2} n_2 \log(2\pi\Theta m_2) + (n_1 + n_2) \log V. \quad (48)$$

Vergelijkt men deze waarde met de waarde van η voor een enkel gas, dan ziet men gemakkelijk in dat de statistische entropie van een mengsel van twee ideale gassen gelijk is aan de som der entropieën die elk van de gassen zou hebben als het de ruimte waarin het mengsel bevat is, alleen vulde.

In aansluiting met het voorgaande wil ik nog een opmerking maken.

Beschouw twee gelijke volumina V, waarin dezelfde temperatuur bestaat, en waarvan het eene gevuld is met een gas A, het tweede met een ander gas B, dat uit evenveel molekulen bestaat als A. We stellen ons voor dat in den aanvang de gassen zich niet van het eene volume naar het andere kunnen bewegen. Dan zal de meest voorkomende toestand in een ensemble met den modulus Θ uit deze stelsels gevormd, die toestand zijn, waarin het gas A het eene en het gas B het andere volume homogeen vult. Vervolgens denken wij ons dat de diffusie mogelijk wordt. De aanvangstoestand, die de meest voorkomende toestand was, blijft in het ensemble met den modulus Θ, gevormd uit de systemen waarvan de molekulen zich in een volume $2V$ bewegen kunnen, niet langer de meest voorkomende toestand. In dit tweede geval zal het meest voorkomende stelsel dat systeem zijn, waarin de molekulen van de beide gassen homogeen over het volume $2V$ verdeeld zijn.

We kunnen voor het geval dat we met ideale gassen te doen hebben, zoodat van de inwendige potentieele energie en van de uitgebreidheid der molekulen kan worden afgezien, gemakkelijk aangeven, hoe groot de waarschijnlijkheid is dat

het eene gas zich juist in de eene helft, en het andere gas juist in de andere helft van het volume V bevindt. Wij hebben daartoe slechts na te gaan welke breuk het aan deze ligging beantwoordende deel der configuratie-uitgebreidheid van de geheele configuratie-uitgebreidheid is. Deze laatste bedraagt

$$(2V)^{2\nu},$$

als wij het aantal molekulen in elk gas door ν voorstellen, en het bedoelde deel der uitgebreidheid is

$$V^{2\nu}.$$

Hieruit volgt voor de gezochte waarschijnlijkheid

$$\frac{1}{2^{2\nu}}.$$

Dit is ook bij een enkel uit 2ν molekulen bestaand gas de natuurlijk uiterst geringe waarschijnlijkheid dat juist ν *bepaalde* molekulen in de eene helft van het volume $2V$ en de overige in de andere helft daarvan aanwezig zullen zijn.

§ 21. Ten slotte wil ik nog het verband van de talrijkheid ζ en van de door Boltzmann ingevoerde functie H onderzoeken. Reeds in § 13 werd dit besproken voor het geval van meeratomige molekulen, waarbij zoowel van de uitgebreidheid als van de wederkeerige potentieele energie der molekulen werd afgezien. Thans zal ik nagaan welke uitkomst wij verkrijgen zoo wij bij eenatomige molekulen de uitgebreidheid in aanmerking nemen, en omtrent de onderlinge potentieele energie der deeltjes de onderstelling van § 14 invoeren.

De talrijkheid van een systeem waarin in een element $dV_\varkappa$, $n_\varkappa$ molekulen liggen, waarvan er $n_{\varkappa\beta}$ de snelheid binnen een element dw_β der driedimensionale snelheids-uitgebreidheid hebben (wij onderscheiden k volume-elementen en b elementen dw_β) bedraagt

$$\zeta = N\,n!\,e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \prod_1^k \chi(n_\varkappa, dV_\varkappa)\, e^{\frac{n_\varkappa^2\,\alpha}{2\,\Theta\,dV_\varkappa}} \prod_1^b \frac{(dw_\beta)^{n_{\varkappa\beta}}}{n_{\varkappa\beta}!}\, e^{-\frac{n_{\varkappa\beta}\,m\,v^2_\beta}{2\,\Theta}}.$$

Voor $\log \zeta$ vinden we, als we de energie in het element $d V_\varkappa$ door $\varepsilon_\varkappa$ voorstellen

$$\log \zeta = \log N + \log n! + \frac{\Psi}{\Theta} + \sum_1^k [\log \chi (n_\varkappa, d V_\varkappa) -$$

$$- \frac{\varepsilon_\varkappa}{\Theta} + \sum_1^b \{n_{\varkappa\beta} \log d w_\beta - \log (n_{\varkappa\beta}!)\}]. \quad (49)$$

Wanneer wij nu willen weten voor welke verdeeling deze uitdrukking (49) een maximum is, kunnen wij beginnen met aan $\sum_1^k \varepsilon_\varkappa$ alvast de waarde der energie in het meest voorkomende systeem toe te kennen, zoodat wij, deze grootheid als onveranderlijk beschouwende, zoeken voor welke verdeeling in configuratie en snelheid, die met deze totale energie vereenigbaar is, ζ een maximum is. Wij kunnen van alle constante termen afzien en mogen bovendien bij dit vraagstuk $\frac{1}{2} \log n_{\varkappa\beta}$ tegen over $n_{\varkappa\beta} \log n_{\varkappa\beta}$ verwaarloozen, zoodat wij

$$\sum_1^k \left[\log \chi (n_\varkappa, d V_\varkappa) + \sum_1^b \left\{ n_{\varkappa\beta} \log d w_\beta - n_{\varkappa\beta} \log n_{\varkappa\beta} \right\} \right]$$

tot een maximum moeten maken. Bedenken we dat $\chi (n_\varkappa, d V_\varkappa) = (\omega\, d V_\varkappa)^{n_\varkappa}$ is, dan kan de bovenstaande uitdrukking in den vorm

$$\sum_1^k \sum_1^b \left\{ n_{\varkappa\beta} \log \omega + n_{\varkappa\beta} \log \frac{d w_\beta\, d V_\varkappa}{n_{\varkappa\beta}} \right\}$$

worden gebracht. Voert men nu de verdeelingsfunctie f in, zoodat

$$n_{\varkappa\beta} = f\, d w_\beta\, d V_\varkappa$$

wordt, dan gaat de laatste uitdrukking over in

$$\sum_1^k \sum_1^b n_{\varkappa\beta} \log \frac{\omega}{f} = \int f \log \frac{\omega}{f}\, d w_\beta\, d V_\varkappa.$$

Derhalve komt de voorwaarde dat de talrijkheid een maximum moet worden, op hetzelfde neer als de voorwaarde dat

$$H = \int f \log \frac{f}{\omega} d\tau \tag{50}$$

(als men $d\tau = d w_\beta \, dV_\varkappa$ stelt) een minimum moet zijn. Dit is de vorm dien het theorema van Boltzmann voor deeltjes met zekere uitgebreidheid aanneemt. Men ziet dus dat deze stelling voor dit geval eenige wijziging ondergaat, daar voor $\log f$, $\log \frac{f}{\omega}$ in de plaats komt. De functie ω, die ik bij de berekening van den druk benaderd zal bepalen, speelt ook hierbij een rol.

HOOFDSTUK III.

Druk van een gas.

§ 22. In hoofdstuk I (§ 7) is aangetoond dat de kracht A volgens een parameter a door een lichaam uitgeoefend is te bepalen uit de vergelijking

$$\bar{A} = -\frac{\partial \Psi}{\partial a}. \tag{51}$$

De statistische vrije energie Ψ is eene functie van Θ en a, die hier bij constante Θ gedifferentieerd wordt.

Om met behulp van de vergelijking (51) den druk van een gas te berekenen zullen wij het volume als parameter invoeren.

Wij beschouwen als systeem waaruit het ensemble is samengesteld een eenatomig gas, dat uit n volkomen harde en veerkrachtige bollen met de middellijn σ bestaat, die in een vat van het volume V besloten zijn. Wij zullen voorloopig onderstellen dat er *geen* uitwendige krachten (als bijv. de zwaartekracht) werken. Verder zullen wij ons tot het geval beperken, dat in het maximaal voorkomende systeem, en dus in de overgroote meerderheid der systemen van het ensemble, de potentieele energie per molekuul alleen van de dichtheid afhangt (verg. § 19). Deze energie is dan (zie pag. 42) voor het geheele systeem gegeven door

$$-\frac{n^2 \alpha}{2V}.$$

Het arbeidsvermogen bestaat verder uit de kinetische energie

$$\varepsilon_p = \sum_1^n \frac{1}{2} m v_\nu^2.$$

Noch de botsingen der molekulen tegen den wand, noch de onderlinge botsingen zullen tot de energie bijdragen, zoo men de onderstellingen van pag. 31 en 32 invoert.

We hebben ter bepaling van Ψ de uit (3) volgende formule

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = m^{3n} \int e^{-\frac{\varepsilon}{\Theta}} d\dot{x}_1 \ldots d z_n. \qquad (52)$$

We beginnen nu met naar de snelheden te integreeren. Daar we hierdoor een van het volume V onafhankelijken factor krijgen, kunnen we dezen factor, met m^{3n} vermenigvuldigd, als een constante C voorstellen, zoodat

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = C \int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} d x_1 \ldots d z_n \qquad (53)$$

wordt.

Deze integraal moet nu over al de punten van de configuratie-uitgebreidheid uitgestrekt worden, waar *niet* aan eene ongelijkheid van den vorm

$$(x_\varkappa - x_\lambda)^2 + (y_\varkappa - y_\lambda)^2 + (z_\varkappa - z_\lambda)^2 < \sigma^2 \qquad (54)$$

is voldaan; hierin zijn $x_\varkappa$, $y_\varkappa$, $z_\varkappa$, en x_λ, y_λ, z_λ de coordinaten der middelpunten van twee molekulen. Nu kunnen wij voor de overgroote meerderheid van de elementen waaruit de integraal (53) is opgebouwd, aan de potentieele energie ε_q de waarde toekennen, die haar in het meest voorkomende systeem toekomt, zoodat we vinden

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = C e^{\frac{n^2 \alpha}{2 \Theta V}} \int d x_1 \ldots d z_n. \qquad (55)$$

Verwaarloozen we de uitgebreidheid der molekulen, en zien we dus af van de voorwaarden (54), dan kan men (55) zeer gemakkelijk uitwerken. De integraal over de $3n$-dimensionale ruimte valt nl. uiteen in n integralen over drie-dimensionale ruimten. Zien wij verder nog van de onderlinge aantrekking af, zoodat $\alpha = 0$ is, zoo vinden we

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = CV^n,$$

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \log C + n \log V,$$

en door toepassing van (51), als we A door p vervangen,

$$\frac{p}{\Theta} = \frac{n}{V},$$

of

$$p = \frac{n\,\Theta}{V}. \tag{56}$$

Om deze uitkomst in een meer gebruikelijken vorm te brengen herinneren wij er vooreerst aan, dat voor de gemiddelde kinetische energie van een molekuul in het meest voorkomende stelsel kan geschreven worden $\frac{3}{2}\,\Theta$, waaruit aanstonds volgt dat het tweede lid van (56) twee derde der kinetische energie in de volume-eenheid voorstelt. Verder merken wij nog op dat Θ evenredig met de absolute temperatuur T moet worden geacht, maar dat deze zich door een constanten factor (van de temperatuureenheid afhangende) van Θ kan onderscheiden. Stellen wij de geheele kinetische energie van de beschouwde gasmassa door $\frac{3}{2}\,R\,T$ voor, dan wordt $n\,\Theta = R\,T$ en

$$p = \frac{R\,T}{V}. \tag{57}$$

§ 23. Verwaarloozen wij nu niet langer de uitgebreidheid der deeltjes, dan zal de waarde van de integraal in formule (55), d. w. z. van de grootheid die wij in § 14 door $\chi\,(n, V)$ hebben voorgesteld, nauwkeuriger berekend moeten worden.

Gelijk reeds bij de beschouwing der configuratie-verdeeling werd opgemerkt (§ 15), kan men de integraal bepalen door producten te sommeeren van geschikt gekozen elementen uit n ruimten V, ieder op een der molekulen betrekking hebbende. We nummeren deze ruimten, over welke met inachtname van de ongelijkheden (54) moet geïntegreerd worden met $1 \,..\, \nu \,..$

n. In de ruimte V_ν worden de coordinaten van een molekuul voorgesteld, waaraan we het rangnummer ν toekennen.

We verdeelen de ruimten in een zeer groot aantal elementen dV die klein zijn ten opzichte van het volume van een molekuul.

Punten die in de verschillende ruimten dezelfde plaats innemen, zullen we met dezelfde letter aanduiden, en evenzoo zullen we elementen die aan dezelfde punten liggen door hetzelfde teeken aanwijzen.

De integraal in (55) kan nu als een som geschreven worden van producten van n elementen, zoodat elke ruimte door één element vertegenwoordigd is.

Om de factoren van een dergelijk product aan te geven kan men als volgt te werk gaan. Men kiest vooreerst in de eerste ruimte een element aan een willekeurig punt P_1. In de tweede ruimte kunnen dan nog al die elementen als factor van het beschouwde product genomen worden, die buiten een bol met den straal σ om P_1 beschreven liggen. Heeft men in de tweede ruimte een element gekozen, dat aan een punt P_2 ligt, zoo kan men in de derde ruimte nog al de elementen kiezen van een gebied, dat een verschillende grootte heeft al naar gelang $P_1 P_2 <$ of $> 2\sigma$ is. In het eerste geval blijft ter beschikking een gebied $V - q.\ \frac{4}{3}\pi\sigma^3$, waarbij q een zekere coefficient is > 1 en < 2. In het tweede geval blijft ter beschikking een gebied $V - 2.\ \frac{4}{3}\pi\sigma^3$. Zoo voortgaande krijgt men, naarmate men in ruimten van hooger rangnummer komt, een grooter aantal gevallen te onderscheiden. Bij een bepaalde keuze der elementen in de ruimten $1 \ldots \nu \ldots n-1$ blijft er in de n^e ruimte een gebied g over, en daar nu n zeer groot is, en de elementen in de $1^e \ldots \nu^e$ $(n-1)^e$ ruimte door geheel willekeurige keuze verkregen worden, zal voor de overgroote meerderheid der combinaties die men uit de elementen der $n-1$ ruimten kan vormen, dat stuk g een zelfde waarde g_n hebben.

Om de som van de in aanmerking komende producten te vinden kan men eerst diegene te zamen voegen, waarin de $n-1$ eerst gekozen factoren dezelfde zijn. Men zal dan, daar

voor de overgroote meerderheid van dergelijke sommen de waarde

$$P_{n-1}\, g_n$$

is, waarin P_{n-1} voor een product van elementen uit de eerste $n-1$ ruimten geschreven is, voor de integraal in (55) vinden

$$\chi\,(n, V) = g_n\, \chi\,(n-1, V).$$

Voor $\chi\,(n-1, V)$ kan men weder schrijven

$$\chi\,(n-1, V) = g_{n-1}\, \chi\,(n-2, V)$$

en men vindt dus door achtereenvolgende reductie

$$\chi\,(n, V) = g_n\, g_{n-1} \cdots g_{n-k+1}\, \chi\,(n-k, V).$$

Ofschoon deze betrekking feitelijk alleen geldt zoolang de waarde van $n-k$ zeer groot is ten opzichte van de eenheid, kunnen we een benaderde waarde van de integraal vinden door de formule als geldig te beschouwen voor alle waarden van k van 1 tot $n-1$. We kunnen trouwens ook g_ν slechts bij benadering bepalen. Eene eerste benadering voor g_ν vinden we als we afzien van de snijding der bollen om de punten $P_1 \ldots P_{\nu-1}$ beschreven. Daardoor vinden we voor g_ν

$$g_\nu = V - (\nu-1)\,\frac{4}{3}\,\pi\,\sigma^3.$$

Stellen we $\frac{2}{3}\,\pi\,\sigma^3 = \beta$, dan wordt de gezochte integraal

$$\chi\,(n, V) = \prod_0^{n-1} (V - 2\,\nu\,\beta).$$

Hieruit volgt, als men bedenkt dat bij de benadering die wij nu zoeken, $2\,\nu\,\beta$ steeds zeer klein in vergelijking met V ondersteld wordt, dat

$$\log \chi\,(n, V) = \sum_0^{n-1} \log\,(V - 2\,\nu\,\beta) = \sum_0^{n-1} \log V - \frac{2\,\beta}{V} \sum_0^{n-1} \nu$$

is. Daar $\sum_0^{n-1} \nu = \frac{1}{2}\, n\,(n-1)$, en n zeer groot is, zoodat men $n-1$ door n kan vervangen, vinden we ten slotte

$$\log \chi\,(n, V) = n \log V - \frac{\beta\, n^2}{V}.$$

Voeren we dit in formule (55) in, dan vinden we

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \log C + n \log V - \frac{\beta n^2}{V} + \frac{n^2 \alpha}{2 \Theta V},$$

waaruit met behulp van (51) voor p volgt

$$\frac{p}{\Theta} = \frac{n}{V} + \frac{\beta n^2}{V^2} - \frac{n^2 \alpha}{2 \Theta V^2}$$

of

$$p + \frac{n^2 \alpha}{2 V^2} = \frac{R T}{V}\left(1 + \frac{\beta n}{V}\right).$$

Stelt men dat in het vat de massa-eenheid aanwezig is, zoodat $n m = 1$, waarin m de massa van een molekuul is, en stelt men voor het volume van de massa-eenheid v, dan vindt men

$$p + \frac{\alpha}{2 m^2 v^2} = \frac{R T}{v}\left(1 + \frac{b}{v}\right), \qquad (58)$$

waarbij b voor $\beta n = \frac{2}{3} n \pi \sigma^3$ in de plaats gesteld is. De vergelijking (58) stemt tot op termen van de eerste orde met de bekende vergelijking van van der Waals overeen.

§ 24. Ik zal thans g_ν nauwkeuriger berekenen, en daarbij tot termen van de tweede orde in $\frac{b}{v}$ gaan. Ligt van een paar molekulen de middelpuntsafstand x tusschen σ en 2σ, dan is bij de vorige bepaling van g_ν, van V een stuk te veel afgetrokken. De bollen met den straal σ om de middelpunten dier deeltjes beschreven, hebben een stuk gemeen, dat uit twee gelijke segmenten bestaat, die van deze bollen worden afgesneden door een vlak dat de verbindingslijn hunner middelpunten loodrecht middendoor deelt. De afstand van dit vlak tot het middelpunt bedraagt $\frac{1}{2} x$, de inhoud van elk segment is

$$\frac{2}{3} \pi \sigma^3 - \frac{1}{2} \pi \sigma^2 x + \frac{1}{24} \pi x^3$$

en er is voor een dergelijk paar een stuk

$$\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\sigma^2 x + \frac{1}{12}\pi x^3$$

te veel van V afgetrokken.

We moeten nu onderzoeken hoe groot het aantal paren is, waarvoor de afstand der middelpunten tusschen x en $x + dx$ ligt. Daar de keus der punten $P_1 \ldots P_\nu \ldots P_{n-1}$ als volkomen aan het toeval overgelaten beschouwd kan worden en daar ν zeer groot is, zoo kunnen wij rekenen dat zich in de ν^{de} ruimte, in een schil van de dikte dx tusschen twee bollen met de stralen x en $x + dx$ beschreven, om het punt dat aan het middelpunt van een der eerste $\nu - 1$ molekulen beantwoordt, welke schil een volume

$$4\pi x^2 dx$$

heeft, een aantal middelpunten van de $\nu - 2$ andere molekulen bevinden, dat door de formule

$$(\nu - 2)\frac{4\pi x^2 dx}{V}$$

kan worden voorgesteld. Voor den noemer kan men hier V schrijven, daar de correctie die nog aan V aangebracht moet worden zich pas in de termen van g_ν die van de derde orde in σ^3 zijn doet gevoelen.

Het aantal paren onder de eerste $\nu - 1$ mokulen waarvan de middelpuntsafstand tusschen x en $x + dx$ ligt, bedraagt dus

$$\frac{(\nu-1)}{1}\frac{(\nu-2)}{2}\frac{4\pi x^2 dx}{V},$$

en hieraan beantwoordt een gebied

$$\frac{1}{2}\nu^2\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\sigma^2 x + \frac{1}{12}\pi x^3\right)\frac{4\pi x^2 dx}{V}$$

dat bij de bepaling van g_ν te veel is afgetrokken.

Men moet dit nu sommeeren voor alle paren waarvoor $\sigma < x < 2\sigma$ is, en vindt zoo voor het gebied dat in het geheel bij de bepaling van g_ν te veel is afgetrokken

$$\frac{2\pi\nu^2}{V}\int_\sigma^{2\sigma}\left(\frac{4}{3}\pi\sigma^3 - \pi\sigma^2 x + \frac{1}{12}\pi x^3\right)x^2 dx = \frac{17}{16}\frac{\nu^2}{V}\left(\frac{2}{3}\pi\sigma^3\right)^2.$$

Stellen we weer $\frac{2}{3}\pi\sigma^3 = \beta$, zoo vinden we voor g_ν

$$g_\nu = V - 2(\nu - 1)\beta + \frac{17}{16}\frac{\nu^2\beta^2}{V}$$

en dus voor g_n

$$g_n = V - 2(n-1)\beta + \frac{17}{16}\frac{n^2\beta^2}{V}.$$

Ten slotte kan men voor $\chi(n, V) = \int d x_1 \ldots dz_n$ schrijven

$$\chi(n, V) = \prod_1^n \left[V - 2(\nu - 1)\beta + \frac{17}{16}\frac{\nu^2\beta^2}{V} \right].$$

Voor Ψ vindt men dus volgens (55) de betrekking

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = C e^{\frac{n^2\alpha}{2\Theta V}} \prod_1^n \left[V - 2(\nu - 1)\beta + \frac{17}{16}\frac{\nu^2\beta^2}{V} \right],$$

waaruit volgt, als men de logarithmen der factoren ontwikkelt, en, zooals steeds, ν als zeer groot beschouwt,

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \log C + \frac{n^2\alpha}{2\Theta V} + \sum_1^n \left[\log V - \frac{2\nu\beta}{V} - \frac{15}{16}\frac{\nu^2\beta^2}{V^2} \right]$$

of

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \log C + \frac{n^2\alpha}{2\Theta V} + n \log V - \frac{n^2\beta}{V} - \frac{5}{16}\frac{n^3\beta^2}{V^2}.$$

Hieruit verkrijgt men door (51) toe te passen voor den druk

$$\frac{p}{\Theta} = -\frac{n^2\alpha}{2\Theta V^2} + \frac{n}{V} + \frac{n^2\beta}{V^2} + \frac{5}{8}\frac{n^3\beta^2}{V^3}.$$

Is weder de massa-eenheid in het volume v aanwezig, en voert men verder de in de vorige § gebruikte notaties in, dan vindt men

$$p + \frac{\alpha}{2m^2v^2} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2}\right), \qquad (59)$$

een vergelijking die ook reeds door Boltzmann [1]) is gevonden.

In principe is uitbreiding tot volkomen veerkrachtige en harde molekulen van willekeurigen vorm mogelijk, ofschoon daaraan mathematische moeilijkheden verbonden zijn.

---

[1]) Vergelijk L. Boltzmann, Vorl. II, V Abschn.

Evenals bij de afleiding van de toestandsvergelijking voor bolvormige molekulen kan men voor het eerste molekuul een willekeurige plaats in de eerste ruimte aannemen. Het gebied dat vervolgens voor het middelpunt van het tweede molekuul in de tweede ruimte beschikbaar blijft, bestaat uit twee deelen: ten eerste een deel waar het middelpunt kan liggen zonder dat het tweede molekuul wat zijne orientatie ten opzichte van het eerste betreft, aan voorwaarden behoeft te voldoen; en ten tweede een klein gebied waarin slechts bij een deel van de orientaties van het tweede molekuul het middelpunt van een dergelijk molekuul kan liggen. Ook in de verdere ruimten moet men dergelijke gebieden voor de ligging der molekulen onderscheiden.

§ 25. Ook met behulp van de theorie der microkanonische ensembles kan de toestandsvergelijking worden afgeleid. Volgens Gibbs (pag. 127) is het gemiddelde $\bar{A}_\varepsilon$ van de kracht, volgens een parameter a uitgeoefend door de systemen van een microkanonisch ensemble met de energie ε, bepaald door de betrekking

$$\bar{A}_\varepsilon = e^{-\Phi} \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial a}. \tag{60}$$

$\mathbf{V}$ is daarin de phase-uitgebreidheid beneden de energie ε, en Φ is gedefinieerd door de formule

$$\Phi = \log \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varepsilon}.$$

$\mathbf{V}$ is een functie van de uitwendige parameters a en van de *energie*, die het microkanonische ensemble bepaalt, evenals de *modulus* Θ het kanonische ensemble bepaalde.

Men kan op grond van de voorgaande formule voor $\bar{A}_\varepsilon$ schrijven

$$\bar{A}_\varepsilon = \frac{\dfrac{\partial \mathbf{V}}{\partial a}}{\dfrac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varepsilon}}.$$

Men beschouwe nu een gas uit n molekulen bestaande, die in een volume V, waarvan de grootte weer als parameter zal gekozen worden, besloten zijn. Zoo men van de onderlinge werking

der molekulen afziet, kan men de potentieele energie $= 0$ stellen en is dus de totale energie ε gelijk aan de kinetische energie ε_p. Voor $\mathbf{V}$ heeft men dan volgens Gibbs (Chap. VIII pg. 93, form. (265) en (288))

$$\mathbf{V} = C\,\varepsilon_p^{\frac{3n}{2}}\,V^n, \tag{61}$$

waarin C een van het aantal molekulen afhankelijke constante is.

We hebben dus

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial V} = n\,C\,\varepsilon_p^{\frac{3n}{2}}\,V^{n-1}$$

en

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varepsilon} = \frac{\partial \mathbf{V}}{\partial \varepsilon_p} = \frac{3n}{2}\,C\,\varepsilon_p^{\frac{3n}{2}-1}\,V^n,$$

zoodat $p = \bar{A}_\varepsilon$ gegeven wordt door de formule

$$p = \frac{2}{3}\,\frac{\varepsilon_p}{V}, \tag{62}$$

d. w. z.: de druk is gelijk aan twee derde van de kinetische energie per volume-eenheid. Men kan met behulp der microkanonische ensembles den druk ook bepalen voor het geval dat de uitgebreidheid der molekulen in aanmerking wordt genomen en met inachtname van de potentieele energie. Ik zal mij intusschen tot dit eenvoudige voorbeeld bepalen.

§ 26. We kunnen nu ook den druk afleiden voor een gas waarin de werkingsspheer der molekulen niet homogeen gevuld ondersteld mag worden.

Stel dat zich in een volume V, n molekulen van een gas bevinden. Twee van deze molekulen zullen als de afstand r hunner middelpunten ook maar iets kleiner dan de middellijn σ is, oneindig groote afstootende krachten op elkaar uitoefenen. Is $\sigma < r < \sigma + d$, waarbij d een ten opzichte van σ kleine lengte moge zijn, dan zullen de molekulen aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen, afhankelijk van een potentieele energie

$$-\Phi(r).$$

---

[1]) Vergelijk M. Reinganum, Drude's Ann. 6, 1901, pag. 533, G. Jaeger, Die Fortschritte der kinetischen Gastheorie pag. 85.

Ik zal verder onderstellen dat $\Phi(\sigma + d) = 0$ en $\Phi(\sigma) = C$, zoodat C een positieve constante is. De druk kan weder worden afgeleid uit de statistische vrije energie, die voor dit geval bepaald is door de betrekking (§ 17)

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \vartheta(n, V). \tag{63}$$

Wij hebben dus de functie ϑ, die door de integraal

$$\vartheta(n, V) = \int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} d x_1 \,.\,.\, d z_n \tag{64}$$

gegeven is, te bepalen.

Om deze integraal bij eerste benadering te vinden, kunnen wij geheel analoog aan de in §§ 23 en 24 bij de bepaling van $\chi(n, V)$ gevolgde handelwijze te werk gaan.

We splitsen weer, evenals in § 15, de configuratie-uitgebreidheid in n ruimten $V_1 \,.\,.\, V_\nu \,.\,.\, V_n$, en verdeelen deze in elementen $d V_1 \,.\,.\, d V_\nu \,.\,.\, d V_n$, waarbij door dV_ν een element in de ν^e ruimte is aangeduid.

De integraal (64) kan nu opgebouwd worden uit een som van producten, elk van n factoren, waarin er van elke ruimte één afkomstig is.

Ligt het middelpunt van het molekuul in de eerste ruimte aan een punt P_1, dan zijn, wat de bijdrage van de tweede ruimte tot een dergelijk product betreft, twee gevallen te onderscheiden.

Beschrijft men nl. om het punt dat in de tweede ruimte met P_1 overeenstemt, en dat we eveneens door P_1 zullen aanduiden (vergel. § 15), bollen met de stralen σ en $\sigma + d$, dan kan het element $d V_2$ in de eerste plaats buiten den laatsten bol liggen. In dit geval draagt de tweede ruimte tot een der bedoelde producten alleen den factor $d V_2$ bij. En in de tweede plaats kan het element liggen in de schil tusschen de beide bollen. Is in dit laatste geval de afstand van het element tot P_1 gelijk aan r, dan is de gezochte bijdrage

$$d V_2 \,.\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}} .$$

Zoo kan men voortgaan, en men komt ten slotte tot de n^e ruimte. Heeft men nu in de $n-1$ voorafgaande ruimten bepaalde elementen gekozen, zoodat het product hunner bijdragen de waarde B_{n-1} heeft, dan kan men in de n^e ruimte het element dV_n nog op verschillende wijzen kiezen. In de eerste plaats buiten de $n-1$ bollen met den straal $\sigma + d$ in deze ruimte beschreven om punten die met de $n-1$ in de voorafgaande ruimten gekozen punten overeenstemmen Ziet men van de snijding van deze bollen af, dan is de som van alle op deze wijze ontstane producten

$$B_{n-1}\,[V - (n-1)\,\frac{4}{3}\,\pi\,(\sigma + d)^3].$$

In de tweede plaats kan men het element dV_n kiezen in de $n-1$ schillen, telkens tusschen de bollen met de stralen σ en $\sigma + d$ gelegen. De som van de op deze wijze ontstane producten is, gelijk men gemakkelijk inziet

$$B_{n-1}\,(n-1)\,4\,\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\; e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r .$$

Voor de som van al de producten krijgt men

$$B_{n-1}\left\{V - (n-1)\,\frac{4}{3}\,\pi\,(\sigma+d)^3 + (n-1)\,4\,\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r\right\}. \quad (65)$$

Men kan nu de keuze der elementen in de $n-1$ eerstbeschouwde ruimten varieeren. Hierdoor verandert de factor B_{n-1}, doch steeds is de totale bijdrage van het n^e volume door

$$V - (n-1)\,\frac{4}{3}\,\pi\,(\sigma+d)^3 + (n-1)\,4\,\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r$$

gegeven. Neemt men dit in aanmerking bij het sommeeren

der producten waaruit $\vartheta(n, V)$ is opgebouwd, dan ziet men gemakkelijk in dat

$$\vartheta(n, V) = \vartheta(n-1, V)\left\{V - (n-1)\frac{4}{3}\pi(\sigma+d)^3 + \right.$$

$$\left. + (n-1)\,4\pi\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r\right\},$$

hetgeen evenals bij de functie χ leidt tot de benadering

$$\vartheta(n, V) = \prod_{1}^{n}\left\{V - (\nu-1)\frac{4}{3}\pi(\sigma+d)^3 + \right.$$

$$\left. + (\nu-1)\,4\pi\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r\right\}. \quad (66)$$

Voor Ψ vindt men dus tot de orde σ^3 nauwkeurig

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \frac{3}{2}\,n\log(2\pi\Theta m) + n\log V - \frac{2}{3}\pi(\sigma+d)^3\frac{n^2}{V} +$$

$$+ 2\pi\frac{n^2}{V}\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r,$$

en voor den druk

$$\frac{p}{\Theta} = \frac{n}{V} + \frac{2}{3}\pi(\sigma+d)^3\frac{n^2}{V^2} - 2\pi\frac{n^2}{V^2}\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r. \quad (67)$$

We kunnen deze uitkomst nog vereenvoudigen door partieele integratie. Men heeft nl.

$$\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r = \left[\frac{1}{3}r^3\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\right]_{\sigma}^{\sigma+d} - \frac{1}{3\Theta}\int_{\sigma}^{\sigma+d} r^3\frac{d\,\Phi(r)}{d\,r}\, e^{\frac{\Phi(r)}{\Theta}}\, d\,r =$$

$$= \frac{1}{3}(\sigma+d)^3 - \frac{1}{3}\sigma^3\, e^{\frac{C}{\Theta}} - \frac{1}{3\Theta}f(\Theta),$$

waarbij $f(\Theta)$ voor de integraal in het tweede lid in de plaats is gesteld. We vinden dus

$$p - \frac{2}{3}\pi\frac{n^2}{V^2}f(\Theta) = \frac{n\Theta}{V}\left(1 + \frac{2}{3}\pi\sigma^3\frac{n}{V}e^{\frac{C}{\Theta}}\right). \qquad (68)$$

Past men de bovenstaande beschouwing op de massa-eenheid toe, zoodat in het volume v, als m de massa van een molekuul voorstelt, $n = \frac{1}{m}$ molekulen aanwezig zijn, schrijft men b voor het viervoud van het molekulair volume der massa-eenheid en RT voor $\frac{\Theta}{m}$, dan gaat de vorige formule over in

$$p - \frac{2\pi}{3m^2v^2}f(RTm) = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v}e^{\frac{C}{RTm}}\right), \qquad (69)$$

een formule die met de door Reinganum op andere wijze afgeleide volledig overeenstemt als men nog $\frac{C}{Rm}$ door c vervangt, waaraan die grootheid in de notaties van Reinganum gelijk wordt. Men kan overigens den druk nauwkeuriger bepalen door het snijden der bollen met de stralen σ en $\sigma + d$ om verschillende punten beschreven bij de afleiding der waarde van $\mathfrak{S}(n, V)$ in aanmerking te nemen. Intusschen zal ik mij tot de voorgaande berekening bepalen.

Blijkens de berekeningen van Reinganum stemmen de waarnemingen voor verdunde gassen bevredigend met de vergelijking in bovenstaanden vorm overeen.

De onderling werkende paren die we hier in aanmerking namen bestaan voor een deel uit molekulen die zich na de werking weer van elkaar verwijderen, voor een deel uit paren van deeltjes die centraalbewegingen om hun gemeenschappelijk zwaartepunt uitvoeren, totdat een derde molekuul of eene botsing met den wand deze beweging verstoort. Met welk van deze gevallen men te maken heeft, doet echter bij onze afleiding niets ter zake. Het zou niet onmogelijk zijn, als we voldoende kennis van den aard der functie $\Phi(r)$ hadden, na te gaan hoeveel molekulen per volume-eenheid in het meestvoorkomende systeem tot paren die centraalbewegingen uitvoeren, vereenigd zijn.

§ 27. Voor ik tot eenige toepassingen van de theorie der kanonische ensembles bij de bepaling van den inwendigen druk en den viriaal overga, zal ik met behulp der statistische beschouwingen nog de toestandsvergelijking voor een mengsel afleiden.

Stel in het volume V bevinden zich n_1 molekulen met de middellijn σ_1 en de massa m_1, en n_2 molekulen met de middellijn σ_2 en de massa m_2. Stel $\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma_{12}$. We onderstellen de molekulen weder volkomen hard en veerkrachtig, en nemen aan dat ze aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen tot op zulke afstanden dat de werkingsspheer als homogeen gevuld beschouwd kan worden. Zien we nu vooreerst nog van deze laatste krachten en van de uitgebreidheid der molekulen af, zoo vinden wij voor Ψ, gelijk men gemakkelijk inziet,

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\,m_1)^{\frac{3}{2}\,n_1}\,(2\,\pi\,\Theta\,m_2)^{\frac{3}{2}\,n_2}\,V^{n_1}\,V^{n_2}$$

en dus voor den druk

$$p = \frac{(n_1 + n_2)\,\Theta}{V}. \tag{70}$$

De totale kinetische energie ε_{po} van het meest voorkomende stelsel (en insgelijks de gemiddelde kinetische energie $\overline{\varepsilon_p}$) is thans

$$\frac{3}{2}\,(n_1 + n_2)\,\Theta,$$

zoodat men (70) in den vorm

$$p = \frac{2}{3}\,\frac{\overline{\varepsilon_p}}{V}$$

kan brengen, waaruit weder volgt dat de druk gelijk is aan twee derde van de kinetische energie per volume-eenheid.

We zullen vervolgens de aantrekking en de uitgebreidheid der molekulen in aanmerking nemen. Voor de potentieele energie van het meest voorkomende systeem kan men thans schrijven

$$\varepsilon_{qo} = -\frac{\alpha_{11}\, n_1^2 + 2\,\alpha_{12}\, n_1\, n_2 + \alpha_{22}\, n_2^2}{2\,V} \tag{71}$$

en bij de bepaling van Ψ uit de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\, m_1)^{\frac{3}{2}\, n_1}\,(2\,\pi\,\Theta\, m_2)^{\frac{3}{2}\, n_2} \int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}}\, d\,x_{11} \ldots d\,z_{2\,n_2}. \tag{72}$$

kan men de grootheid ε_q, die voor de overgroote meerderheid der systemen hetzelfde is, door de waarde (71) vervangen en dan den exponentieelen factor buiten het integraalteeken brengen. De coordinaten van het k^e molekuul van de eerste soort zijn door x_{1k}, y_{1k} en z_{1k} voorgesteld, terwijl de coordinaten van het l^e molekuul van de tweede soort door x_{2l}, y_{2l} en z_{2l} zijn aangeduid.

Voor (72) kan geschreven worden

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\, m_1)^{\frac{3}{2}\, n_1}\,(2\,\pi\,\Theta\, m_2)^{\frac{3}{2}\, n_2}\, e^{-\frac{\varepsilon_{qo}}{\Theta}} \int d\,x_{11} \ldots d\,z_{2\,n_2}. \tag{73}$$

We hebben nu de integraal in het tweede lid te bepalen, doch moeten in aanmerking nemen dat in de $3\,(n_1 + n_2)$-dimensionale configuratie-uitgebreidheid al die gebieden moeten worden uitgesloten, waar voldaan is aan een der ongelijkheden

$$(x_{1k} - x_{1l})^2 + (y_{1k} - y_{1l})^2 + (z_{1k} - z_{1l})^2 < \sigma_1^2\,,$$
$$(x_{1p} - x_{2q})^2 + (y_{1p} - y_{2q})^2 + (z_{1p} - z_{2q})^2 < \sigma_{12}^2\,,$$
$$(x_{2k} - x_{2l})^2 + (y_{2k} - y_{2l})^2 + (z_{2k} - z_{2l})^2 < \sigma_2^2\,.$$

De waarde van de integraal, waarvoor ik $I\,(n_1, n_2)$ zal schrijven, kan verder op de in § 23 gevolgde wijze bepaald worden. Men heeft uit de ruimten die de coordinaten der middelpunten van de molekulen van de eerste en de tweede soort kunnen doorloopen, producten van $n_1 + n_2$ elementen te vormen. We nummeren hiertoe de ruimten die aan de molekulen van de eerste soort beantwoorden van 1 tot n_1, vervolgens de ruimten die aan de molekulen van de tweede soort beantwoorden, van $n_1 + 1$ tot $n_1 + n_2$, en kiezen de elementen achtereenvolgens uit de 1^e tot $(n_1 + n_2 - 1)^e$ ruimte.

Aan de overgroote meerderheid der groepeeringen van de elementen uit deze ruimten gekozen, beantwoordt in de $(n_1+n_2)^e$ ruimte een zelfde stuk $g_{n_1+n_2}$ waarin men het middelpunt van het $(n_1+n_2)^e$ molekuul kan kiezen en waarvan de grootte gegeven is door

$$g_{n_1+n_2} = V - n_1\, q_{12} - (n_2 - 1)\, q_2,$$

waarbij q_{12} voor $\frac{4}{3}\pi\,\sigma_{12}{}^3$ en q_2 voor $\frac{4}{3}\pi\,\sigma_2{}^3$ in de plaats is gesteld. Voor de integraal $I(n_1, n_2)$ vindt men vervolgens

$$I(n_1, n_2) = (V - n_1\, q_{12} - (n_2 - 1)\, q_2)\, I(n_1, n_2 - 1).$$

Ter bepaling van $I(n_1, n_2 - 1)$ kan men op dezelfde wijze redeneeren, en zoo voortgaande vindt men voor $I(n_1, n_2)$ de uitdrukking

$$I(n_1, n_2) = I(n_1) \prod_1^{n_2} (V - n_1\, q_{12} - (\nu_2 - 1)\, q_2)$$

De integraal $I(n_1)$ is nu gelijk aan de in § 14 gedefinieerde functie $\chi(n_1)$, zoodat men (pag. 65) bij benadering voor $I(n_1)$ verkrijgt

$$I(n_1) = \prod_1^{n_1} (V - (\nu_1 - 1)\, q_1),$$

waarin q_1 (beantwoordende aan 2β van vroeger) voor $\frac{4}{3}\pi\,\sigma_1{}^3$ in de plaats is gesteld. Voor $I(n_1, n_2)$ komt er dus

$$\prod_1^{n_1} (V - (\nu_1 - 1)\, q_1) \prod_1^{n_2} (V - n_1\, q_{12} - (\nu_2 - 1)\, q_2).$$

Substitueert men dit in de formule (73) en neemt men den logarithmus, zoo vindt men

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = \frac{3}{2}\, n_1 \log(2\pi\Theta m_1) + \frac{3}{2}\, n_2 \log(2\pi\Theta m_2)$$

$$+ \frac{\alpha_{11}\, n_1{}^2 + 2\,\alpha_{12}\, n_1\, n_2 + \alpha_{22}\, n_2{}^2}{2\,\Theta\, V}$$

$$+ \sum_1^{n_1} \left(\log V - \frac{\nu_1 - 1}{V}\, q_1\right) + \sum_1^{n_2} \left(\log V - \frac{n_1}{V}\, q_{12} - \frac{\nu_2 - 1}{V}\, q_2\right) =$$

$$= \frac{3}{2} n_1 \log (2 \pi \Theta m_1) + \frac{3}{2} n_2 \log (2 \pi \Theta m_2)$$

$$+ \frac{\alpha_{11} n_1^2 + 2 \alpha_{12} n_1 n_2 + \alpha_{22} n_2^2}{2 \Theta V}$$

$$+ (n_1 + n_2) \log V - \frac{1}{2} \frac{n_1^2}{V} q_1 - \frac{n_1 n_2}{V} q_{12} - \frac{1}{2} \frac{n_2^2}{V} q_2,$$

waaruit voor den druk wordt gevonden

$$\frac{p}{\Theta} = - \frac{\alpha_{11} n_1^2 + 2 \alpha_{12} n_1 n_2 + \alpha_{22} n_2^2}{2 \Theta V^2} + \frac{n_1 + n_2}{V}$$

$$+ \frac{n_1^2}{V^2} \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3 + \frac{2 n_1 n_2}{V^2} \frac{2}{3} \pi \sigma_{12}^3 + \frac{n_2^2}{V^2} \frac{2}{3} \pi \sigma_2^3. \quad (74)$$

Het verdient opmerking dat men deze in n_1 en n_2 symmetrische uitkomsten ook had kunnen verkrijgen door de ruimten anders te groepeeren.

Stel dat in het volume V één grammolekuul van het mengsel aanwezig is, laat daarvan $1-x$ grammolekuul van het eerste en x grammolekuul van het tweede gas zijn Stel dat er ν molekulen in het grammolekuul aanwezig zijn, en stel b_1 in de plaats voor $\nu \frac{2}{3} \pi \sigma_1^3$, b_2 voor $\nu \frac{2}{3} \pi \sigma_2^3$ en b_{12} voor $\nu \frac{2}{3} \pi \sigma_{12}^3$, dan kan men voor (74) schrijven

$$\frac{p}{\Theta} = - \frac{\alpha_{11} (1-x)^2 + 2 \alpha_{12} x (1-x) + \alpha_{22} x^2}{2 \Theta V^2} \nu^2$$

$$+ \frac{\nu}{V} \left(1 + (1-x)^2 \frac{b_1}{V} + 2 x (1-x) \frac{b_{12}}{V} + x^2 \frac{b_2}{V} \right), \quad (75)$$

of, als men de bekende grootheden a_x en b_x invoert,

$$\left(p + \frac{a_x}{V^2} \right) = \frac{R T}{V} \left(1 + \frac{b_x}{V} \right). \quad (76)$$

Men zou door het snijden der bollen in de $n_1 + n_2$ ruimten beschreven in aanmerking te nemen op eene aan de in § 24 gevolgde analoge wijze termen van hooger orde in b_1, b_{12} en b_2 kunnen vinden.

§ 28. Terwijl wij in §§ 23 en 24 de uitgebreidheid der deeltjes bij benadering in rekening hebben gebracht, kunnen wij ook voor de onder B (pag. 42) en C (pag. 49) behandelde gevallen, een strenge formule voor den druk opstellen, als wij de functie ω (§§ 15 en 17) invoeren. Werken er geen uitwendige krachten, dan kan Ψ bepaald worden door de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} (\omega V)^n, \tag{77}$$

waar ω van het aantal molekulen per volume-eenheid afhangt. Zij dit $\mathfrak{n}$, zoodat

$$\mathfrak{n} = \frac{n}{V}$$

is. De vergelijking (77) logarithmisch naar V differentieerende, vindt men

$$\frac{p}{\Theta} = n \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}} \cdot - \frac{n}{V^2} + \frac{n}{V} = \mathfrak{n} - \mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}}. \tag{78}$$

Men ziet hieruit dat p slechts van het aantal deeltjes per volume-eenheid afhangt. Denkt men zich dus een willekeurig deel van het gas door vaste wanden omsloten (door het aanbrengen waarvan de toestand van dat deel geacht kan worden niet te veranderen), dan wordt de druk op die wanden eveneens door de formule (78) gegeven, waarbij $\mathfrak{n}$ dan de dichtheid in het beschouwde deel is. Dit geldt voor elk volume, dus ook voor een volume-element, mits dit nog een zeer groot aantal molekulen bevat. Daar in het werkelijke gas de dichtheid in alle elementen hetzelfde is, zal dus de zooeven bedoelde druk voor alle elementen onderling gelijk zijn, en gelijk aan den uitwendigen druk door het gas uitgeoefend. Men kan daarom als den *inwendigen druk* in een punt van het gas den druk definieeren, die door het gas zou worden uitgeoefend op de fictieve wanden van een willekeurig, klein element waarin dat punt gelegen is.

Brengt men op een bepaald oogenblik in al de systemen van het ensemble wanden aan om een zeker element $dV_\varkappa$, dan zal het aantal molekulen $n_\varkappa$, dat in de verschillende systemen

door deze wanden omsloten wordt verschillend zijn. Voor de overgroote meerderheid der systemen is echter de afwijking der waarde van $n_\varkappa$ van die in het meest voorkomende systeem klein ten opzichte van deze laatste waarde, $n_{\varkappa o}$.

Men kan nu voor al de op deze wijze ontstane met molekulen gevulde elementen met behulp van de uitdrukking (78) den druk bepalen, waarbij men voor $\mathfrak{n}$ moet schrijven $\frac{n_\varkappa}{d\,V_\varkappa}$. Voor de overgroote meerderheid van de elementen is de op deze wijze berekende druk gelijk, en dezen meest voorkomenden druk kunnen wij den inwendigen druk in het meest voorkomende systeem noemen. Men kan overigens de waarschijnlijkheid aangeven van een systeem dat in het beschouwde element $n_{\varkappa o} + \tau_\varkappa$ deeltjes bevat, en daar men ook den druk voor dit geval volgens (78) kan bepalen, kan men de waarschijnlijkheid aangeven, dat de inwendige druk in het element $d\,V_\varkappa$ een bepaalde afwijking van den meest voorkomenden inwendigen druk vertoont. Ook kan men het gemiddelde in het ensemble van den op bovenvenstaande wijze gedefinieerden druk der molekulen in het element $d\,V_\varkappa$ gelegen berekenen, en vindt dan dat de *gemiddelde inwendige druk* gelijk is aan den door de formule (78) bepaalden uitwendigen druk.

Hebben wij een gas waarop conservatieve uitwendige krachten werken (ik zal mij tot de zwaartekracht bepalen) dan kunnen wij op analoge wijze te werk gaan Stel dat n molekulen zich bevinden in een verticaal cilindrisch vat, waarvan de doorsnede gelijk aan de vlakte-eenheid is. Op de hoogten z_1 en z_2 bevinden zich zuigers, zoodat we een stelsel met twee parameters hebben. Wij denken ons weder een ensemble met den modulus Θ, en verdeelen de hoogte $z_2 - z_1$ in een groot aantal (k) stukken $d\,z_\varkappa$. Het aantal deeltjes $n_\varkappa$ dat in het meest voorkomende systeem in een element $d\,z_\varkappa$ ligt, is volgens de formule (35) bepaald door de betrekking

$$\frac{1}{n_\varkappa}\,\frac{\mathfrak{F}(n_\varkappa+1)}{\mathfrak{F}(n_\varkappa)}\,e^{-\frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta}} = C. \qquad (79)$$

Nemen we nu in aanmerking dat

$$\vartheta\,(n_\varkappa) = (\omega_\varkappa\, d\, z_\varkappa)^{n_\varkappa}$$

is, waarin $\omega_\varkappa$ een functie van de dichtheid $\mathfrak{n}_\varkappa$ in het element $d\, z_\varkappa$ is, dan ziet men gemakkelijk in dat

$$\vartheta\,(n_\varkappa+1) = \left(\omega_\varkappa + \frac{d\,\omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa}\,\frac{1}{d\,z_\varkappa}\right)^{n_\varkappa+1}\,(d\,z_\varkappa)^{n_\varkappa+1}$$

wordt. Men mag dus schrijven

$$\vartheta\,(n_\varkappa+1) = \vartheta\,(n_\varkappa)\,\omega_\varkappa\, d\, z_\varkappa \left(1 + \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa}\,\frac{1}{d\,z_\varkappa}\right)^{n_\varkappa}.$$

Daar nu de hierin voorkomende exponent $n_\varkappa$ een zeer groot getal is, en deze exponent, vermenigvuldigd met den tweeden term tusschen de haken de uitdrukking

$$\mathfrak{n}_\varkappa\,\frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa},$$

waarvan de waarde eindig is, oplevert, mag men stellen

$$\left(1 + \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa}\,\frac{1}{d\,z_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} = e^{\mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa}},$$

zoodat

$$\vartheta\,(n_\varkappa+1) = \vartheta\,(n_\varkappa)\,\omega_\varkappa\, d\, z_\varkappa\, e^{\mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa}} \tag{79a}$$

is, en. men de vergelijking (79) in den vorm

$$\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\, e^{\mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa} - \frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta}} = C \tag{80}$$

kan brengen.

Daar ω een functie van $\mathfrak{n}$ is, leert deze vergelijking ons de wijze kennen, waarop de dichtheid van de hoogte afhangt

Om C te bepalen hebben wij toe te passen dat

$$\sum_1^k n_\varkappa = n$$

is, waardoor wij met behulp van (80) een vergelijking vinden, waarin C met bekende grootheden verbonden voorkomt, nl.

$$C = \frac{1}{n} \int_{z_1}^{z_2} \omega\, e^{\mathfrak{n} \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}} - \frac{m g z}{\Theta}} d z. \tag{81}$$

Hierin hangt ω van $\mathfrak{n}$, en deze grootheid van z en van C af, op een uit formule (80) af te leiden wijze.

Definieert men den druk in het element $d z_\varkappa$ op dezelfde wijze als in het geval dat er geen uitwendige krachten werken, dan vindt men voor dezen druk $p_\varkappa$ (vergelijk (78))

$$\frac{p_\varkappa}{\Theta} = \mathfrak{n}_\varkappa - \mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa}. \tag{82}$$

Men kan van deze vergelijking gebruik maken om de evenwichtsvoorwaarde (80) in een bekenden vorm te brengen. Volgens deze voorwaarde is

$$\log \omega_\varkappa - \log \mathfrak{n}_\varkappa + \mathfrak{n}_k \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa} - \frac{m g z_\varkappa}{\Theta} - \log C = 0.$$

Trekt men dit af van de overeenkomstige vergelijking voor de hoogte $z_\varkappa + \delta z$, dan vindt men

$$\left(\frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa} - \frac{1}{\mathfrak{n}_\varkappa} + \frac{d}{d \mathfrak{n}_\varkappa} \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa} \right) \frac{d \mathfrak{n}_\varkappa}{d z} \delta z - \frac{m g}{\Theta} \delta z = 0,$$

waarvoor men kan schrijven

$$\left(2\, \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa} - 1 + \mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d^2 \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa^2} \right) \frac{d \mathfrak{n}_\varkappa}{d z} \delta z - \frac{\mathfrak{n}_\varkappa m g}{\Theta} \delta z = 0.$$

Nu is echter het verschil δp tusschen den druk op de hoogte $z_\varkappa$ en dien op de hoogte $z_\varkappa + \delta z$ blijkens (82) gegeven door de betrekking

$$\frac{\delta p}{\Theta} = \left(1 - 2\, \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa} - \mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d^2 \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa^2} \right) \frac{d \mathfrak{n}_\varkappa}{d z} \delta z,$$

zoodat wij vinden

$$\frac{\delta p}{\Theta} = - \frac{m g}{\Theta} \mathfrak{n}_\varkappa \delta z, \quad \delta p = - m g\, \mathfrak{n}_\varkappa \delta z,$$

d. w. z. het verschil van den druk in twee vlakken is gelijk aan het gewicht van de gas- (of vloeistof-) kolom tusschen deze vlakken.

We kunnen ook de krachten die aan de eindvlakken van de kolom werken, bepalen door Ψ voor de geheele massa te berekenen en vervolgens (51) toe te passen.

Bij de berekening van Ψ moet men in het oog houden dat in de formule (3) over de volle phase-uitgebreidheid, dus wanneer men reeds alle snelheden in aanmerking heeft genomen, over de volle configuratie-uitgebreidheid moet geintegreerd worden. Men kan deze laatste verdeelen in een aantal stukken, elk gekenmerkt door de aantallen molekulen die in de verschillende ruimte-elementen $d\,z_\varkappa$ aanwezig zijn, en moet nu bedenken dat deze aantallen niet juist de boven door $n_\varkappa$ voorgestelde behoeven te zijn (die op het meest voorkomende systeem betrekking hebben), maar dat zij ook daarvan afwijkende waarden $n_\varkappa + \tau_\varkappa$ kunnen hebben, waarbij de getallen $\tau_\varkappa$ aan de betrekking

$$\sum_1^k \tau_\varkappa = 0 \tag{83}$$

moeten voldoen. Aan het geval dat in elk element $n_\varkappa + \tau_\varkappa$ bepaalde deeltjes liggen, beantwoordt dan als bijdrage tot de integraal (3) (voor zoover het de configuratie betreft)

$$\prod_1^k \vartheta\,(n_\varkappa + \tau_\varkappa)\, e^{-\frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta}(n_\varkappa + \tau_\varkappa)} .$$

Aan alle stukken der configuratie-uitgebreidheid waarbij $n_\varkappa + \tau_\varkappa$ deeltjes in de elementen $d\,z_\varkappa$ liggen, beantwoordt

$$n!\prod_1^k \frac{\vartheta\,(n_\varkappa + \tau_\varkappa)}{(n_\varkappa + \tau_\varkappa)\,!}\, e^{-\frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta}(n_\varkappa + \tau_\varkappa)} . \tag{84}$$

Eindelijk vindt men voor Ψ, als men nog de bijdrage van de snelheden afkomstig in rekening brengt,

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = n!\,(2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}n} \sum \prod_1^k \frac{\vartheta\,(n_\varkappa + \tau_\varkappa)}{(n_\varkappa + \tau_\varkappa)\,!}\, e^{-\frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta}(n_\varkappa + \tau_\varkappa)} \tag{85}$$

waarbij over alle waarden van $\tau_\varkappa$ die aan (83) voldoen, moet worden gesommeerd.

Alleen die systemen waarvoor $\tau_\varkappa$ klein ten opzichte van $n_\varkappa$ is, dragen noemenswaard tot de som (85) bij. Deze sommatie zal ik in het vierde hoofdstuk nader behandelen, we zullen dan vinden dat Ψ ten slotte bepaald is door de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = n^n (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \prod_1^k \frac{\vartheta(n_\varkappa)}{n_\varkappa^{n_\varkappa}} e^{-\frac{m g z_\varkappa}{\Theta} n_\varkappa}, \qquad (86)$$

waaruit volgt

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = n \log n + \frac{3}{2} n \log (2\pi\Theta m) + \sum_1^k \left(n_\varkappa \log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa} - \frac{m g z_\varkappa}{\Theta} n_\varkappa \right).$$

Drukt men $n_\varkappa \log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}$ met behulp van (80) in C uit, dan verkrijgt men

$$-\frac{\Psi}{\Theta} = n \log n + \frac{3}{2} n \log (2\pi\Theta m) + n \log C - \int_{z_1}^{z_2} \mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}} d z.$$

Voor den druk p_2 aan het vlak z_2 vindt men dus, door naar z_2 te differentieeren,

$$\frac{p_2}{\Theta} = \frac{n}{C} \frac{\partial C}{\partial z_2} - \mathfrak{n}_2^2 \frac{d \log \omega_2}{d \mathfrak{n}_2} - \frac{\partial C}{\partial z_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{d C} \left(\mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}} \right) d z$$

$$= \left[\frac{n}{C} - \int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{d C} \left(\mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}} \right) d z \right] \frac{\partial C}{\partial z_2} - \mathfrak{n}_2^2 \frac{d \log \omega_2}{d \mathfrak{n}_2}.$$

Deze formule kan men door $\frac{\partial C}{\partial z_2}$ uit (81) af te leiden in eenvoudiger gedaante brengen. Men heeft nl.

$$\frac{\partial C}{\partial z_2} = \frac{1}{n} \omega_2 e^{\mathfrak{n}_2 \frac{d \log \omega_2}{d \mathfrak{n}_2} - \frac{m g z_2}{\Theta}} +$$

$$+ \frac{1}{n} \frac{\partial C}{\partial z_2} \int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{d C} \left(\omega e^{\mathfrak{n} \frac{d \log \omega}{d \mathfrak{n}}} \right) e^{-\frac{m g z}{\Theta}} d z.$$

Voor de integraal in het tweede lid kan men schrijven

$$\int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{dC}\left(\omega\, e^{\mathfrak{n}\frac{d\log\omega}{d\mathfrak{n}}}\right) e^{-\frac{mgz}{\Theta}}\, dz = \int_{z_1}^{z_2} \left(2\,\mathfrak{n}\frac{d\log\omega}{d\mathfrak{n}} + \right.$$

$$\left. + \mathfrak{n}^2 \frac{d^2\log\omega}{d\mathfrak{n}^2}\right) \frac{d\mathfrak{n}}{dC} \times \frac{\omega}{\mathfrak{n}}\, e^{\mathfrak{n}\frac{d\log\omega}{d\mathfrak{n}} - \frac{mgz}{\Theta}}\, dz$$

waarvoor op grond van (80) in de plaats kan gesteld worden

$$C \int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{dC}\left(\mathfrak{n}^2 \frac{d\log\omega}{d\mathfrak{n}}\right) dz.$$

Ten slotte wordt, als men de vergelijking (80) ook voor $z = z_2$ toepast,

$$\frac{\partial C}{\partial z_2}\left[\frac{n}{C} - \int_{z_1}^{z_2} \frac{d}{dC}\left(\mathfrak{n}^2 \frac{d\log\omega}{d\mathfrak{n}}\right) dz\right] = \mathfrak{n}_2$$

en

$$\frac{p_2}{\Theta} = \mathfrak{n}_2 - \mathfrak{n}_2{}^2 \frac{d\log\omega_2}{d\mathfrak{n}_2}, \tag{87}$$

in overeenstemming met de vergelijking (82).

§ 29. Ik zal de inwendige krachten nog op eene andere wijze onderzoeken. We beschouwen de stelsels van een ensemble met den modulus Θ, vrij van uitwendige krachten. In een volume V bevinden zich weer n molekulen, die afstootende en aantrekkende krachten op elkaar uitoefenen. We denken ons dit volume cilindrisch met de eenheid van doorsnede en aan de bovenzijde door een horizontalen zuiger afgesloten; door een horizontaal vlak S verdeelen we het in twee deelen A en B (B boven en A onder het vlak). We letten nu op de hoeveelheid beweging in verticale richting die in deze stelsels in een oneindig kleinen tijd τ door verschillende werkingen door het vlak heen van A naar B wordt gevoerd. Een hoeveelheid beweging die naar boven gericht is, wordt daarbij als positief beschouwd. Men heeft drie hoeveelheden van beweging te onderscheiden.

Ten eerste, de hoeveelheid beweging $M\tau$ die tengevolge van de beweging der molekulen door het vlak S wordt gevoerd.

Ten tweede, de hoeveelheid beweging $-P\tau$ tengevolge van de aantrekkende krachten door A aan B medegedeeld.

Ten derde, de hoeveelheid beweging $Q\tau$ tengevolge van de afstootende krachten medegedeeld.

We kunnen nu voor elk stelsel de grootheid

$$(M - P + Q)\tau$$

opmaken. Deze heeft voor elk systeem een waarde die volkomen door den toestand aan het begin van den tijd τ bepaald is. In het meest voorkomende stelsel zij deze waarde

$$p_i\,\tau.$$

Dit systeem is in stationairen toestand. Derhalve zal de hoeveelheid beweging boven S in dat systeem constant blijven, en stelt p_i den druk voor, die, als men de massa beneden S verwijderde, op een zuiger aan S zou moeten worden uitgeoefend om den toestand boven dat vlak onveranderd te houden.

De grootheid

$$M_o - P_o + Q_o = p_i, \tag{88}$$

waarin de indices op het meest voorkomende systeem betrekking hebben, geeft derhalve voor dit systeem, en dus voor een systeem in stationairen toestand, den inwendigen druk aan. Wegens de overeenstemming van grootheden die op het meest voorkomende systeem betrekking hebben, met de gemiddelden van deze grootheden in het ensemble, kan men (88) ook in den vorm

$$\overline{M} - \overline{P} + \overline{Q} = p_i$$

brengen, waarin onder p_i hetzij de inwendige druk in het meest voorkomende systeem, hetzij de gemiddelde druk in het ensemble kan verstaan worden.

Men kan nu met behulp van de configuratie- en snelheidsverdeeling in het meest voorkomende systeem M_o, P_o, en Q_o bepalen, of de overeenkomstige gemiddelden in het ensemble opsporen. Ik zal mij er hier toe beperken, aan te toonen dat $\overline{M}$ gelijk is aan twee derde van de kinetische energie per volume-eenheid. Al-

vorens ik hiertoe overga wil ik nog opmerken dat men door beschouwing van de hoeveelheid beweging van het deel B gemakkelijk aantoont dat de druk op den zuiger aan de bovenzijde van den cilinder uitgeoefend, gelijk is aan den inwendigen druk aan het vlak S.

We zullen om de waarde van M te bepalen nagaan welke hoeveelheid beweging in een tijd τ gemiddeld door een element Σ van S gaat. Wij maken daartoe de som op van al de hoeveelheden van beweging die in de verschillende stelsels van het ensemble in dien tijd door dat vlak gaan, en deelen door het aantal stelsels N.

Wat is de hoeveelheid beweging die het eerste molekuul in al deze stelsels te zamen door het vlak voert? Onder al de stelsels zijn er

$$(2\pi)^{-\frac{1}{2}}\Theta^{-\frac{3}{2}}m^{\frac{3}{2}}Nv^2e^{-\frac{mv^2}{2\Theta}}\sin\vartheta\,d\vartheta\,dv \qquad (89)$$

waarin het eerste deeltje een snelheid tusschen $v + dv$ heeft, in een richting die een hoek tusschen ϑ en $\vartheta + d\vartheta$ met de normaal op het vlak maakt, en men verkrijgt het aantal stelsels van dezen aard, waarbij aan het begin van den tijd τ het eerste deeltje ligt binnen een cylinder die Σ tot grondvlak heeft en een beschrijvende lijn $v\tau$ in een richting tegengesteld aan de snelheid, wanneer men (89) met

$$\frac{1}{V}\Sigma v\tau\cos\vartheta \qquad (90)$$

vermenigvuldigt. In elk van de beschouwde stelsels gaat het eerste deeltje in den tijd τ door het vlak heen, zoodat het een hoeveelheid van beweging

$$mv\cos\vartheta \qquad (91)$$

in de beschouwde richting overbrengt. Het aantal der stelsels waarin de deeltjes tengevolge van botsingen niet door Σ gaan is van de orde van τ^2, en kan, daar τ oneindig klein is, verwaarloosd worden.

Men moet dus het product van (89) en (90) nog met (91) vermenigvuldigen, om de hoeveelheid beweging die in de N

stelsels door het eerste molekuul wordt overgebracht, te vinden, nl. voor zoover dit plaats heeft in die stelsels waar de grootte en de richting der snelheid van dat molekuul aan de gestelde voorwaarden voldoet. Men ziet gemakkelijk in dat men, door naar ϑ tusschen 0 en π, naar v tusschen 0 en ∞ te integreeren, de hoeveelheid van beweging vindt, die in 't geheel door het eerste molekuul wordt overgebracht. Wij vermenigvuldigen vervolgens met n, daar alle molekulen hetzelfde tot de gezochte som bijdragen, en deelen dan door N, om het gezochte gemiddelde te verkrijgen, en door τ en Σ, om dat tot de tijds-eenheid en de vlakte-eenheid terug te brengen. De uitkomst is

$$\overline{M} = \frac{\Theta n}{V} \tag{92}$$

d.w.z. twee derde van de kinetische energie per volume-eenheid.

§ 30. Ten slotte zal ik de theorie der kanonische ensembles toepassen op de beschouwing van den repulsieven viriaal, waarvoor ik w zal schrijven. Wij stellen ons voor dat twee molekulen waarvan de afstand der middelpunten r bedraagt, een afstootende kracht op elkaar uitoefenen, die uit een potentieele energie $f(r)$ kan worden afgeleid.

Wij onderstellen dat $f(r)$ nul is als $r \geqq \sigma$ is, en dat $f(r)$ oneindig wordt als $r \leqq \sigma - \delta$ is, waarbij δ een ten opzichte van σ zeer kleine grootheid is. Van de aantrekkende krachten zullen wij afzien.

Voor elk systeem in een ensemble met den modulus Θ kan men den viriaal w aangeven. Deze is (wanneer wij den viriaal definieeren als $-\frac{1}{2}\Sigma(x X + y Y + z Z)$) gelijk aan $\frac{1}{2}\Sigma r \frac{d f(r)}{d r}$ over alle paren van molekulen uitgestrekt Hierbij leveren slechts die paren een van 0 verschillende bijdrage, waarvoor $\sigma - \delta < r < \sigma$ is, want stelsels waarin een of meer paren een middelpuntsafstand $r < \sigma - \delta$ hebben, zijn door de oneindige waarde van de potentieele energie uitgesloten, terwijl voor paren waarvoor $r > \sigma$ is, de factor $\frac{d f(r)}{d r} = 0$ is. Men kan

nu de grootheid w bepalen voor het meest voorkomende systeem, of ook het gemiddelde van deze grootheid in het ensemble opsporen. De in beide gevallen gevonden waarden zullen weder gelijk zijn.

Ik zal in het volgende, met beperking tot grootheden van de orde σ^3, den gemiddelden viriaal bepalen. Deze is volgens (4) (pag. 13) gegeven door de formule

$$\bar{w} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \int w e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} d x_1 \ldots d z_n. \qquad (93)$$

Hier is ε_q, daar van de aantrekkende krachten wordt afgezien, te brengen in den vorm $\Sigma f(r)$, waarbij over die paren gesommeerd moet worden, bij welke $f(r)$ eene van 0 verschillende waarde heeft. Ik zal nu de integraal

$$I(n) = \int w e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} d x_1 \ldots d z_n \qquad (94)$$

bepalen. Daar men geheel analoge integralen heeft voor stelsels met elk willekeurig aantal deeltjes, schrijf ik in het algemeen $I(\nu)$ voor de met (94) overeenkomstige integraal voor een stelsel uit ν deeltjes bestaande.

Om $I(n)$ te bepalen gaan wij op eene wijze analoog aan de bij de bepaling van $\vartheta(n)$ gevolgde (§ 26) te werk. We nummeren de n ruimten V met $1 \ldots \nu \ldots n$ en verdeelen deze ruimten in elementen $d V_\nu$ die klein zijn ten opzichte van het volume der molekulen.

De integraal $I(n)$ is nu in elementen te splitsen, die telkens bestaan uit den factor w en een factor die van de n ruimten afkomstig is. Ik zal dezen tweeden factor het elementair product noemen. Verder gaan wij zoo te werk dat wij achtereenvolgens in de eerste, tweede, derde ruimte enz. een element kiezen, m. a. w. achtereenvolgens het eerste, tweede, derde molekuul enz. op hunne plaats brengen en daarbij een deel van w dat aan de onderlinge werking van twee bepaalde molekulen te wijten is, invoeren als wij van deze deeltjes dat met het hoogste rangnummer op zijne plaats brengen.

Beschouw bijv. de ν^{de} ruimte; deze zal tot een elementair product en tot den factor w verschillend bijdragen, al naar gelang de afstand van het ν^e molekuul tot elk der $\nu-1$ voorafgaande $> \sigma$ is, of wel de afstand r tot een dier molekulen tusschen $\sigma-\delta$ en σ ligt. In het eerste geval is de bijdrage van het ν^e molekuul tot w nul en die tot het elementair product $d V_\nu$, in het tweede geval die tot w gelijk $\frac{1}{2} r \frac{d f(r)}{d r}$ en tot het elementair product $d V_\nu \, e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}$.

We denken ons thans de elementen dV in de eerste $n-1$ ruimten op een willekeurige wijze gekozen. Dan heeft zoowel de bijdrage tot w_n van de $n-1$ molekulen, die ik w_{n-1} zal noemen, als ook het elementair product P_{n-1} een bepaalde waarde, en daar n een groot getal is, zal bij de overgroote meerderheid der wijzen waarop in de eerste $n-1$ ruimten de elementen te kiezen zijn, zoowel w_{n-1} als P_{n-1} dezelfde waarde hebben. We kiezen nu ten slotte in de n^e ruimte de plaats voor het n^e molekuul. Daarbij zijn twee gevallen te onderscheiden.

Ten eerste, het element wordt gekozen buiten de $n-1$ bollen met den straal σ beschreven om de punten die de middelpunten der eerste $n-1$ molekulen representeeren. Voor al deze gevallen is $w_n = w_{n-1}$, het elementair product $P_n = P_{n-1} \, dV_n$, en voegt men al dergelijke gevallen te zamen, zoo verkrijgt men, als men zich van de notatie van § 23 bedient, bij één bepaalde keus der elementen in de eerste $n-1$ ruimten als bijdrage tot $I(n)$

$$w_{n-1} \, P_{n-1} \, g_n, \tag{95}$$

derhalve voor de bijdrage van alle mogelijke groepeeringen

$$g_n \, I(n-1). \tag{96}$$

Ten tweede, het element dV_n wordt gekozen in een der schillen die liggen tusschen de bollen met de stralen $\sigma-\delta$ en σ, telkens om een der $n-1$ bovengenoemde punten beschreven. Dan is de bijdrage van dat element tot $I(n)$

$$\left(w_{n-1}+\frac{1}{2}r\frac{d\,f(r)}{d\,r}\right)P_{n-1}\,.\,e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}\,dV_n\,.$$

Sommeert men dit bij bepaalde keus der elementen in de eerste $n-1$ ruimten over al de genoemde schillen in V_n, dan vindt men

$$(n-1)\,P_{n-1}\int_{\sigma-\delta}^{\sigma}\left(w_{n-1}+\frac{1}{2}r\frac{d\,f(r)}{d\,r}\right)e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}\,4\,\pi\,r^2\,d\,r. \quad (97)$$

Daar nu in de integraal $\int_{\sigma-\delta}^{\sigma} 4\,\pi\,r^2\,e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}\,d\,r$, de geintegreerde term van 0 tot $4\,\pi\,\sigma^2$ loopt, is deze integraal kleiner dan $4\,\pi\,\sigma^2\,\delta$. De bijdrage tot $I(n)$ van het eerste stuk van (97) afkomstig, is dus kleiner dan

$$(n-1)\,P_{n-1}\,w_{n-1}.\;4\,\pi\,\sigma^2\,\delta\,,$$

hetgeen, daar δ zeer klein is, verwaarloosd kan worden ten opzichte van (95).

Men heeft nu het tweede gedeelte van (97) over alle mogelijke combinaties der elementen in de $n-1$ ruimten te sommeeren. Weliswaar hebben bij een aantal van de mogelijke combinaties de factoren waaruit het product P_{n-1} is opgebouwd, waarden die den vorm $dV_\nu\,e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}$ hebben, doch bij de bepaling van $\Sigma\,P_{n-1}$ kan men, daar er niet met een factor $\frac{d\,f(r)}{d\,r}$ die zeer groot is, vermenigvuldigd wordt, deze termen verwaarloozen. Men mag derhalve $\Sigma\,P_{n-1}=\chi\,(n-1)$ stellen en vindt voor de bijdrage tot $I(n)$ van (97) afkomstig

$$(n-1)\,\chi\,(n-1)\,2\,\pi\int_{\sigma-\delta}^{\sigma} r^3\,\frac{d\,f(r)}{d\,r}\,e^{-\frac{f(r)}{\Theta}}\,d\,r. \quad (98)$$

Waar r niet onder een functieteeken staat, kan men er σ

voor in de plaats schrijven. Hierdoor vindt men voor (98)

$$-(n-1)\,\chi\,(n-1)\,2\,\pi\,\sigma^3\,\Theta,$$

zoodat men verkrijgt

$$I\,(n) = g_n\,I\,(n-1) - (n-1)\,\chi\,(n-1)\,2\,\pi\,\sigma^3\,\Theta\,.$$

Hieruit volgt, als men bedenkt dat men bij den gebruikten graad van nauwkeurigheid $\chi\,(n-1)$ door $\frac{\chi\,(n)}{V}$ mag vervangen,

$$\frac{I\,(n)}{\chi\,(n)} = \frac{I\,(n-1)}{\chi\,(n-1)} - (n-1)\,\frac{2\,\pi\,\sigma^3\,\Theta}{V},$$

waaruit, daar $I\,(1) = 0$ is, door achtereenvolgende reductie kan worden afgeleid

$$\frac{I\,(n)}{\chi\,(n)} = -\sum_{1}^{n-1}{}_{\nu}\;\frac{2\,\pi\,\sigma^3\,\Theta}{V} = -\frac{\pi\,\sigma^3\,n^2\,\Theta}{V}.$$

Voor $I\,(n)$ vindt men daaruit

$$I\,(n) = -\,\pi\,\sigma^3\,n^2\,\Theta\,\frac{\chi\,(n)}{V}$$

en voor $\bar{w}$, met behulp van (93)

$$\bar{w} = -\,\pi\,\sigma^3\,n^2\,\Theta\,e^{\frac{\Psi}{\Theta}}\,(2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}n}\,\frac{\chi\,(n)}{V}.$$

Nu is

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \chi\,(n)\;(2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}n},$$

zoodat de gemiddelde viriaal gegeven wordt door

$$\bar{w} = -\,\frac{\pi\,\sigma^3\,n^2\,\Theta}{V}. \qquad (99)$$

We zouden kunnen trachten den viriaal naar deze methode ook te bepalen zonder de termen van een hoogere orde dan σ^3 te verwaarloozen, maar zullen dit laten rusten.

Nu geldt voor het meest voorkomende systeem (en ook voor de gemiddelden in het ensemble) de bekende vergelijking

$$w_u + w = L.$$

Hierin is L de kinetische energie van het meest voorkomende systeem (of de gemiddelde kinetische energie) w_u de viriaal der uitwendige en w de viriaal der botsingskrachten. Men heeft verder $L = \frac{3}{2} n \Theta$, terwijl men gemakkelijk bewijst dat $w_u = \frac{3}{2} p V$ is. In verband met (99) vindt men dus

$$3 p V = 3 n \Theta + n^2 \frac{2 \pi \sigma^3 \Theta}{V},$$

waaruit volgt

$$p = \frac{n \Theta}{V} \left(1 + \frac{n}{V} \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \right), \qquad (100)$$

welke uitkomst met de op pag. 66 gevonden vergelijking overeenstemt.

§ 31. In eene verhandeling „Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase" (Ann. der Phys. und Chemie 12 (1881, pag. 127), Abh. I., pag. 114) heeft Lorentz eene afleiding van de wet van van der Waals gegeven, die weliswaar op de viriaalstelling berust, doch waarbij de viriaal der botsingskrachten niet direct uit de beschouwing dier krachten, maar uit de betrekking

$$w = - \frac{m \sigma}{2 \tau} \Sigma U_n$$

wordt afgeleid. Hierin is τ een tijd, die lang is ten opzichte van den duur van de botsingen, en U_n de ontbondene van de relatieve snelheid der molekulen volgens de gemeenschappelijke normaal bij de botsing. Ik zal hiervoor verder U_r schrijven. De som wordt uitgestrekt over al de botsingen die in den tijd τ plaats hebben. In de genoemde verhandeling wordt bij de berekening van het aantal botsingen van de afmetingen der molekulen in de richting der relatieve beweging afgezien, wat ook geoorloofd is, als men zich in de uitkomst tot den term van de orde $\frac{b}{V}$ wil bepalen. Door Boltzmann[1]) is aan deze methode eene uitbreiding gegeven; door de bedoelde

[1]) Gastheorie, II, pag. 157.

afmetingen in aanmerking te nemen berekent hij de correctie van de orde $\left(\frac{b}{V}\right)^2$.

Men kan de genoemde uitdrukking voor den viriaal ook in de statistische beschouwingen toepassen. Men kan nl. zoowel voor het meest voorkomende systeem, als gemiddeld voor de systemen van het ensemble, de grootheid

$$\Sigma\, U_r$$

bepalen.

Ik zal mij ook in dit geval van de beschouwing der gemiddelden bedienen.

Wij moeten om $\overline{\Sigma\, U_r}$ te bepalen $\Sigma\, U_r$ voor al de systemen van het ensemble te samen tellen en door het aantal systemen N deelen. Men kan nu de grootheid

$$\Sigma_e\, \Sigma\, U_r, \tag{101}$$

waarbij de eene som (Σ_e) over het ensemble en de andere over al de botsingen in een systeem te nemen is, ook als volgt vinden. Zij N_ν het totale aantal systemen, die zoodanig zijn dat in den tijd τ het ν^e molekuul met een der $n-1$ andere onder bepaalde nader aan te geven omstandigheden botst. Stel dat onder deze omstandigheden de normale ontbondene van de relatieve snelheid U_r is, dan dragen de genoemde botsingen tot de som (101) een bedrag

$$N_\nu\, U_r \tag{102}$$

bij. De totale bijdrage van het ν^e molekuul vindt men door (102) te sommeeren over alle mogelijke wijzen waarop de botsingen kunnen plaats hebben. De uitkomst stellen wij voor door

$$\Sigma\, N_\nu\, U_r. \tag{103}$$

Nu kan men voor al de n molekulen op de aangegeven wijze te werk gaan en men vindt dan telkens dezelfde grootheid (103). De waarde van (101) vindt men dus door (103) met n te vermenigvuldigen en door 2 te deelen, daar elke botsing dubbel geteld is.

Zoo vindt men

$$\overline{\Sigma\, U_r} = \frac{n}{2\,N}\, \Sigma\, N_\nu\, U_r.$$

We moeten dus (103) bepalen. Beschouw daartoe eerst die gevallen waarin het ν^e molekuul in den tijd τ met een *bepaald* ander deeltje, bijv. het molekuul 1 botst Stel dat het uiteinde van den snelheidsvector van dat eerste molekuul in een element $d\,w_1$ ligt, en noem zijne snelheid v_1, terwijl het middelpunt in een element $d\,V_1$ van de meergenoemde „eerste" configuratie-uitgebreidheid is gelegen. Stel verder dat de snelheid van het ν^e molekuul ligt tusschen v_ν en $v_\nu + d\,v_\nu$, dat deze snelheid een hoek tusschen Φ en $\Phi + d\,\Phi$ gelegen met de snelheid v_1 vormt, terwijl het vlak waarin v_ν en v_1 liggen, door den hoek γ met een vast vlak door de richting van v_1 gaande bepaald is. Laat eindelijk de relatieve snelheid U van het ν^e molekuul ten opzichte van het eerste, die bepaald is door

$$U^2 = v_1{}^2 + v_\nu{}^2 - 2\, v_1\, v_\nu \cos \Phi,$$

een hoek tusschen ϑ en $\vartheta + d\,\vartheta$ met de normaal bij de botsing maken. Aan de overige molekulen behoeven wij noch wat hunne snelheid noch wat hun stand betreft, voorwaarden op te leggen, zoodat wij bij de bepaling van het aantal der stelsels waarin het ν^e molekuul met het eerste botst, voor deze $n-2$ molekulen over hunne configuratie-ruimten en, wat de snelheid betreft, van 0 tot ∞ kunnen integreeren. De uitkomst van de integratie over deze $n-2$ configuratieruimten kan, als men zich van de notatie van § 14 bedient, voorgesteld worden door

$$\varkappa\,(n-2).$$

Terwijl het element in de eerste snelheidsruimte $d\,w_1$ is, moeten wij in de ν^e snelheidsruimte een element

$$v_\nu{}^2 \sin \Phi\, d\,\Phi\, d\,\gamma\, d\,v_\nu$$

kiezen, en kan het molekuul in de ν^e configuratieruimte in een gebied

$$2\pi\sigma^2 \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta \, U\tau$$

gelegen zijn. Sommeert men al vast over alle waarden van γ van 0 tot 2π, dan vindt men voor het aantal der systemen waarin in den tijd τ een botsing van het ν^e molekuul onder bepaalde omstandigheden plaats heeft, bij eerste benadering

$$N_\nu = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} m^{3n} \left(\frac{2\pi\Theta}{m}\right)^{\frac{3}{2}(n-2)} \chi(n-2)\, \pi\sigma^2 \tau\, U\, d V_1 \times$$

$$\times d w_1 \, e^{-\frac{m v_1^2}{2\Theta}} \, 4\pi v_\nu^2 \, e^{-\frac{m v_\nu^2}{2\Theta}} \, d v_\nu \sin\Phi \, d\Phi \times \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta.$$

Dit is nl. de uitkomst die men verkrijgt wanneer men de uitdrukking (2) van pag. 7 over de aangegeven configuratie- en snelheidsuitgebreidheden integreert.

Om de bijdrage tot $\Sigma N_\nu U_r$ te vinden moet men dit met $U \cos\vartheta$ vermenigvuldigen en vervolgens verkrijgt men de waarde van (103), voor zoover die afhangt van de systemen waarin het ν^e molekuul met het eerste botst, door naar ϑ van 0 tot $\frac{1}{2}\pi$, naar Φ van 0 tot π, en naar v_ν en v_1 van 0 tot ∞ te integreeren, waarbij $d w_1$ door $4\pi v_1^2 d v_1$ vervangen wordt. Ten slotte moet men de uitkomst nog met $n-1$ vermenigvuldigen, daar toch geen der $n-1$ molekulen eenige voorkeur geniet en eindelijk over de ruimte V_1 integreeren

Door deze laatste integratie komt in de uitkomst een factor

$$\int \chi(n-2)\, d V_1.$$

Deze stelt de configuratie-uitgebreidheid van $n-1$ molekulen voor en is dus in de gebruikte notatie voor te stellen door

$$\chi(n-1).$$

Om deze uitkomst in een vorm te brengen, waaraan we gemakkelijk kunnen zien dat zij met het resultaat van L o r e n t z overeenkomt, stellen we het aantal molekulen

$$\frac{4\pi v^2 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2}}{\left(\frac{2\pi\Theta}{m}\right)^{\frac{3}{2}}} n\, d v \quad ,$$

dat de snelheid tusschen v en $v + d v$ heeft, door $f(v)\, d v$ voor. Er komt dan

$$\overline{\Sigma U_r} = \frac{1}{2}\pi\sigma^2\tau e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \chi(n-1)(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^\infty\int_0^{\pi/2} f(v_1)dv_1 f(v_\nu)dv_\nu \times$$

$$(v_1^2 + v_\nu^2 - 2 v_1 v_\nu \cos\Phi) \sin\Phi\, d\Phi \cos^2\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

waaruit na integratie naar Φ en ϑ volgt

$$\overline{\Sigma U_r} = \frac{1}{3}\pi\sigma^2\tau e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \chi(n-1)(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} \int_0^\infty\int_0^\infty (v_1^2 + v_\nu^2)$$

$$f(v_1) f(v_\nu)\, d v_1\, d v_\nu. \qquad (104)$$

Voor $\overline{w}$ vinden we ten slotte

$$\overline{w} = -\frac{1}{3}\pi\sigma^3 m e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \chi(n-1)(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^2 \overline{v^2}$$

waarbij $\overline{v^2}$ het gemiddelde snelheidsquadraat is.

Bedenkt men nu dat

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \chi(n)(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n}$$

is, dan vindt men tot in grootheden met σ^3 nauwkeurig

$$\overline{w} = -\frac{\pi\sigma^3 m}{3V} n^2 \overline{v^2}, \qquad (105)$$

hetgeen met de door Lorentz gevonden uitkomst overeenstemt.

Ik zal nu de termen van de orde $(\sigma^3)^2$ bepalen. Wij hebben in de voorgaande afleiding het middelpunt van het ν^e molekuul geplaatst in elementen dV_ν nabij den bol met den straal σ in de ν^e ruimte om het punt beschreven. dat in deze ruimte

met het middelpunt van het eerste molekuul overeenkomt, en wel liggen, daar τ zeer klein is, de elementen die in aanmerking komen, in de onmiddellijke nabijheid van dezen bol. Bevindt zich nu echter het middelpunt van een molekuul l op een afstand x die tusschen σ en 2σ ligt van het eerste molekuul, dan is een deel der elementen die in de vorige berekening in aanmerking zijn genomen te veel in rekening gebracht. Daar het ν^e punt gerekend kan worden op het oppervlak van den bol te liggen, is het de vraag of het middelpunt van het ν^e molekuul al of niet op een aangenomen plaats van dat oppervlak kan komen, en deze vraag is onafhankelijk van de snelheden. Bij elke willekeurige keus van het punt P_ν zijn in dezelfde mate gevallen te veel geteld.

In plaats van nu na te gaan welke standen van P_ν bij een bepaalde ligging van het molekuul l uitgesloten moeten worden, kunnen wij ook evengoed, daar wij wat *alle* molekulen betreft, over de configuratie-uitgebreidheid moesten integreeren, aan P_ν een bepaalden stand op den bovengenoemden bol geven, en dan onderzoeken welke standen van het l^e molekuul (omdat zij dien stand van P_ν onmogelijk maken) niet moeten worden meegerekend.

De zaak komt dus hierop neer, dat niet alle configuratiën der $n-1$ overige molekulen gelijk in het vorige in rekening moeten worden gebracht, zoodat men van $\varkappa\,(n-1)$ nog een stuk moet aftrekken.

Om dit stuk te vinden, geven wij de $n-2$ molekulen (alle molekulen nl behalve het ν^e en het l^e) zekere bepaalde standen, kiezen het punt P_ν en vragen welke ligging van het l^e molekuul moet worden uitgesloten. Om dit gebied te bepalen gaan wij als volgt te werk. Zij P_1 het punt dat met het middelpunt van het eerste molekuul in de ν^e ruimte overeenkomt, P_ν het op den bol met den straal σ om dit punt beschreven gekozen punt. Nu zal voor het l^e molekuul elke stand moeten worden uitgesloten, waarbij $P_1 P_l\,(=x)$ tusschen σ en 2σ en hoek $P_l P_1 P_\nu$, tusschen 0 en bg cos $\frac{x}{2\sigma}$ ligt.

Er moet dus in de l^e ruimte een stuk

$$\int_{\sigma}^{2\sigma} 2\pi x^2 dx \int_0^{\mathrm{bg}\cos\frac{x}{2\sigma}} \sin\phi \, d\phi = \frac{11}{12}\pi\sigma^3$$

worden uitgesloten. Daar het bovenstaande bij een willekeurigen stand der $n-2$ andere molekulen geldt, moeten wij $\chi(n-1)$ met $\frac{11}{12}\pi\sigma^3\chi(n-2)$ verminderen. We hebben nu echter alleen op de gevallen gelet, waarin een bepaald molekuul dat wij het l^e genoemd hebben, door zijn ligging het ν^e belet tegen het 1^e te botsen en evenzoo kan die botsing door alle andere molekulen (behalve het 1^e en het ν^e) worden verhinderd. De geheele vermindering die wij aan $\chi(n-1)$ moeten aanbrengen, bedraagt dus $n-2$ maal de zooeven gevondene, dat is

$$\frac{11}{12}\pi\sigma^3(n-2)\chi(n-2).$$

Dientengevolge vinden we (vergelijk (104))

$$\overline{w} = -\frac{1}{3}\pi\sigma^3 m e^{\frac{\Psi}{\Theta}}\left(\chi(n-1) - \frac{11}{12} n\pi\sigma^3\chi(n-2)\right)$$

$$(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^2 \overline{v^2} \qquad (106)$$

waarbij de factor $n-2$, daar n zeer groot is, door n is vervangen.

Bedenken we nu weer dat

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = \chi(n)(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n}$$

is, dan vinden we, als we (verg. pag. 65)

$$\frac{\chi(n-1)}{\chi(n)} = \frac{1}{V-2n\beta} = \frac{1}{V} + \frac{2n\beta}{V^2},$$

en

$$\frac{\chi(n-2)}{\chi(n)} = \frac{1}{V^2}$$

stellen, zooals met het oog op den gewenschten graad van nauwkeurigheid geoorloofd is,

$$\overline{w} = -\frac{\beta m}{2V}\left(1 + \frac{5}{8}\frac{\beta n}{V}\right) n^2 \overline{v^2} = -\frac{n \beta L}{V}\left(1 + \frac{5}{8}\frac{\beta n}{V}\right).$$

Hieruit volgt (verg. pag. 92)

$$\frac{3}{2} p V - \frac{n \beta L}{V}\left(1 + \frac{5}{8}\frac{\beta n}{V}\right) = L,$$

of, als men

$$L = \frac{3}{2} n \Theta$$

stelt,

$$\frac{p}{\Theta} = \frac{n}{V} + \frac{n^2 \beta}{V^2} + \frac{5}{8}\frac{n^3 \beta^2}{V^3}, \qquad (107)$$

in overeenstemming met het op pag. 68 gevondene.

HOOFDSTUK IV.

Coexisteerende phasen.

§ 32. Wij hebben in § 14 het meest voorkomende systeem bepaald in een ensemble van gegeven modulus Θ, dat is opgebouwd uit systemen waarin n volkomen harde en veerkrachtige bolvormige molekulen zich in een vat van het volume V bevinden. We stelden ons daarbij voor dat in het meest voorkomende systeem de werkingsspheer der aantrekkende krachten homogeen met molekulen gevuld is. Als de noodzakelijke voorwaarde waaraan de verdeeling der molekulen over de ruimte in het meest voorkomende systeem moet voldoen vonden we de betrekking (25), waaraan, zoo er uitwendige krachten werken, door een *continu* veranderlijke verdeeling wordt voldaan, en zoo het gas aan geenerlei uitwendige krachten onderworpen is, door een homogene verdeeling. We hebben het onderzoek of deze verdeelingen aan een maximum beantwoorden achterwege gelaten. Ook op verschillende andere plaatsen hebben wij stilzwijgend aangenomen dat de met het homogene systeem aequivalente systemen maximaal in het ensemble voorkomen en tevens dat deze de *eenige* systemen zijn, die deze eigenschap hebben. Bij de behandeling van den druk uitgeoefend door een gas waarop de zwaartekracht werkt, werd evenzeer ondersteld dat de groep aequivalente systemen waarin de verdeeling continu van boven naar beneden verandert, maximaal voorkomt, en dat

deze groep systemen de eenige maximaal voorkomende in het ensemble is.

Ik zal nu in het volgende nader de vraag overwegen in hoeverre dit het geval is.

§ 33. Verdeel het volume V in een willekeurig doch zeer groot aantal k elementen, zoo dat k klein ten opzichte van n is.

We zullen de talrijkheid ζ van het systeem opschrijven, dat in de elementen $d\,V_1 \,.\,.\, d\,V_\varkappa \,.\,.\, d\,V_k$ resp. $n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k$ deeltjes bevat.

Voor het geval dat de zwaartekracht werkt is deze talrijkheid gegeven door de formule

$$\zeta = N\, e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}\,n}\, n!\, \prod_1^k \frac{(\omega_\varkappa\, d\,V_\varkappa)^{n_\varkappa}}{n_\varkappa!}\, e^{\frac{n_\varkappa^2\,\alpha}{2\,\Theta\,d\,V_\varkappa} - \frac{m\,g\,z_\varkappa\,n_\varkappa}{\Theta}}, \quad (108)$$

waarbij over de snelheden geintegreerd is, terwijl de elementen zoo klein gedacht zijn dat de potentieele energie ten opzichte van de zwaartekracht voor de molekulen van een bepaald element gelijk aan $m\,g\,z_\varkappa$ gesteld mag worden, waarbij $z_\varkappa$ de z-coordinaat van een punt van het element is.

We zullen nu nagaan voor welke waarden van de grootheden $n_\varkappa$ de talrijkheid ζ of, wat op hetzelfde neerkomt, $\log \zeta$ een maximum is.

Laat $n_\varkappa$ het aantal molekulen voorstellen dat in het meest voorkomende systeem in het element $d\,V_\varkappa$ aanwezig is. De overeenkomstige aantallen in een ander systeem zullen we door $n_\varkappa + \tau_\varkappa$ voorstellen, waarbij dan de grootheden $\tau_\varkappa$ moeten voldoen aan de vergelijking

$$\sum_1^k \tau_\varkappa = 0. \quad (109)$$

Voor de variatie van $\log \zeta$ kunnen we schrijven

$$\delta \log \zeta = \sum_1^k \Bigg[\left(\log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa} - 1 + \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa} + \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\,\alpha}{\Theta} - \frac{m\,g\,z_\varkappa}{\Theta} \right) \tau_\varkappa$$
$$+ \frac{\tau_\varkappa^2}{2\,n_\varkappa} \left(-1 + \frac{d}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa} \left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\,\mathfrak{n}_\varkappa} \right) + \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\,\alpha}{\Theta} \right) \Bigg]. \quad (110)$$

Met inachtname van (109) volgt hieruit dat $\log \zeta$ een maximum zal zijn voor die waarden van $n_\varkappa$, die voldoen aan de betrekking

$$\log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa} + \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa} + \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\, \alpha}{\Theta} - \frac{m\, g\, z_\varkappa}{\Theta} = \text{const.} \qquad (111)$$

voor alle waarden van $\varkappa$ van 1 tot k, terwijl bovendien nog

$$1 - \frac{d}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\right) - \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\, \alpha}{\Theta} \qquad (112)$$

voor alle waarden van $\varkappa$ positief moet zijn.

De voorwaarde (111) stemt met de vroeger gevonden voorwaarde (§ 14) overeen.

De beteekenis van de voorwaarde (112) is gemakkelijk aan te geven door te bedenken (vergelijk pag. 79) dat de druk in een element $d\, V_\varkappa$ gegeven wordt door de betrekking

$$\frac{p_\varkappa}{\Theta} = \mathfrak{n}_\varkappa - \mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa} - \frac{\alpha\, \mathfrak{n}_\varkappa^2}{2\, \Theta}.$$

Hieruit volgt nl.

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\, p_\varkappa}{d\, (d\, V_\varkappa)} = -\left[1 - \frac{d}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\right) - \frac{\alpha\, \mathfrak{n}_\varkappa}{\Theta}\right] \frac{n_\varkappa}{d\, V_\varkappa^2}$$

of

$$1 - \frac{d}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\right) - \frac{\alpha\, \mathfrak{n}_\varkappa}{\Theta} = -\frac{d\, V_\varkappa^2}{\Theta\, n_\varkappa} \frac{d\, p_\varkappa}{d\, (d V_\varkappa)}.$$

Moet dus (112) positief zijn, dan moet in elk element

$$\frac{d\, p_\varkappa}{d\, (d\, V_\varkappa)} \qquad (113)$$

negatief zijn, hetgeen met een bekende thermodynamische voorwaarde overeenstemt.

Voor het geval dat er geen uitwendige krachten werken kan men gemakkelijk uit (111) en (112) de voorwaarden waaraan de dichtheid in het maximaal voorkomende systeem moet voldoen afleiden. We vinden daarvoor

$$\log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa} + \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa} + \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\, \alpha}{\Theta} = \text{const.} \qquad (114)$$

waaruit volgt

$$\mathfrak{n}_\varkappa = \mathfrak{n} = \frac{n}{V},$$

terwijl verder

$$1 - \frac{d}{d\mathfrak{n}}\left(\mathfrak{n}^2 \frac{d \log \omega}{d\, \mathfrak{n}}\right) - \frac{\mathfrak{n}\, \alpha}{\Theta} > 0 \qquad (115)$$

moet zijn, welke ongelijkheid weder in den vorm

$$\frac{d\, p}{d\, V} < 0$$

kan worden gebracht.

Wordt de modulus grooter dan wordt het deel in (115) dat daarvan afhangt kleiner; men ziet gemakkelijk in dat boven zekere waarde van den modulus het eerste lid van (115) voor geen waarde van $\mathfrak{n}$ negatief kan worden. Deze waarde van Θ kan men gevoegelijk den kritischen modulus noemen. Zij is evenredig met de kritische temperatuur.

§ 34. Ik zal nu in de onderstelling dat er geen uitwendige krachten werken nagaan welke verdeeling maximaal voorkomt als aan de voorwaarde (115) niet door het homogene systeem wordt voldaan.

We denken ons het volume V verdeeld in twee volumina V_1 en V_2 en beschouwen het stelsel waarin n_1 deeltjes in het volume V_1 en n_2 deeltjes in het volume V_2 gelegen zijn, zoodat deze volumina er homogeen door worden gevuld. We stellen ons de vraag voor welke waarden van n_1, n_2, V_1 en V_2 een dergelijk stelsel maximaal voorkomt.

Men ziet gemakkelijk in dat een systeem waarin n_1 *bepaalde* molekulen in het volume V_1 en n_2 *bepaalde* molekulen in het volume V_2 liggen, een gebied

$$(\omega_1\, V_1)^{n_1}\, (\omega_2\, V_2)^{n_2}$$

van de configuratie-uitgebreidheid beslaat, terwijl de potentieele energie door

$$-\left(\frac{n_1^2\,\alpha}{2\,V_1}+\frac{n_2^2\,\alpha}{2\,V_2}\right)$$

kan worden voorgesteld.

De talrijkheid ζ_{12} van een dergelijk systeem zal dus bedragen

$$\zeta_{12}=N\,e^{\frac{\Psi}{\Theta}}\,(2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}n}\,\frac{n!}{n_1!\;n_2!}\,(\omega_1\,V_1)^{n_1}\,(\omega_2\,V_2)^{n_2}$$
$$\times\,e^{\frac{\alpha}{2\,\Theta}\left(\frac{n_1^2}{V_1}+\frac{n_2^2}{V_2}\right)}. \quad (116)$$

We sporen nu de voorwaarden op, waaronder ζ_{12} of, wat op 't zelfde neerkomt, $\log\zeta_{12}$ een maximum is. Stel

$$\mathfrak{n}\log\frac{\omega}{\mathfrak{n}}+\frac{\alpha\,\mathfrak{n}^2}{2\,\Theta}=f(\mathfrak{n}),$$

dan hebben we na te gaan onder welke voorwaarden

$$\log\zeta_{12}=C'+V_1\,f(\mathfrak{n}_1)+V_2\,f(\mathfrak{n}_2)$$

een maximum is, terwijl

$$V_1+V_2=V,$$
$$\mathfrak{n}_1\,V_1+\mathfrak{n}_2\,V_2=n$$

is. Geven wij $V_1, V_2, \mathfrak{n}_1, \mathfrak{n}_2$ de aangroeiingen $\delta V_1, \delta V_2, \delta\,\mathfrak{n}_1, \delta\,\mathfrak{n}_2$, dan is

$$\delta\log\zeta_{12}=f(\mathfrak{n}_1)\,\delta\,V_1+V_1\,f'(\mathfrak{n}_1)\,\delta\,\mathfrak{n}_1+f'(\mathfrak{n}_1)\,\delta\,V_1\,\delta\,\mathfrak{n}_1$$
$$+\frac{1}{2}\,V_1\,f''(\mathfrak{n}_1)\,\delta\,\mathfrak{n}_1^2$$
$$+f(\mathfrak{n}_2)\,\delta\,V_2+V_2\,f'(\mathfrak{n}_2)\,\delta\,\mathfrak{n}_2+f'(\mathfrak{n}_2)\,\delta\,V_2\,\delta\,\mathfrak{n}_2$$
$$+\frac{1}{2}\,V_2\,f''(\mathfrak{n}_2)\,\delta\,\mathfrak{n}_2^2\;, \quad (117)$$

terwijl

$$\delta\,V_1+\delta\,V_2=0$$
$$\delta\,(V_1\,\mathfrak{n}_1)+\delta\,(V_2\,\mathfrak{n}_2)=0$$

moet zijn. Voor (117) kan men schrijven

$$\delta \log \zeta_{12} = \left\{ f(\mathfrak{n}_1) - \mathfrak{n}_1 f'(\mathfrak{n}_1) \right\} \delta V_1 + f'(\mathfrak{n}_1)\, \delta(\mathfrak{n}_1 V_1)$$
$$+ \frac{1}{2} V_1 f''(\mathfrak{n}_1)\, \delta \mathfrak{n}_1^2$$
$$+ \left\{ f(\mathfrak{n}_2) - \mathfrak{n}_2 f'(\mathfrak{n}_2) \right\} \delta V_2 + f'(\mathfrak{n}_2)\, \delta(\mathfrak{n}_2 V_2) + \frac{1}{2} V_2 f''(\mathfrak{n}_2)\, \delta \mathfrak{n}_2^2$$

en de talrijkheid is dus een maximum als

$$f'(\mathfrak{n}_1) = f'(\mathfrak{n}_2) \tag{118}$$

$$f(\mathfrak{n}_1) - \mathfrak{n}_1 f'(\mathfrak{n}_1) = f(\mathfrak{n}_2) - \mathfrak{n}_2 f'(\mathfrak{n}_2) \tag{119}$$

en bovendien

$$f''(\mathfrak{n}_1) < 0 \text{ en } f''(\mathfrak{n}_2) < 0 \tag{120}$$

is.

Men toont gemakkelijk aan dat de voorwaarde (118) hierop neerkomt, dat de uitdrukking (111) (als men den term met g weglaat) voor de beide phasen dezelfde waarde moet hebben. Verder stelt het eerste lid van (119) den druk voor in het volume V_1 en het tweede lid den druk in het volume V_2. De vergelijking (119) komt dus overeen met de bekende thermodynamische betrekking dat de druk in coexisteerende phasen gelijk is. De voorwaarden (120 leeren ons dat voor de beide phasen

$$\frac{dp}{dV}$$

negatief moet zijn.

We hebben twee vergelijkingen om de grootheden $\mathfrak{n}_1$ en $\mathfrak{n}_2$ te bepalen, en deze zijn dus te berekenen. Zoolang Θ beneden den kritischen modulus ligt, kan er aan voldaan worden.

We kunnen ons voorstellen dat de n molekulen in het volume V besloten zijn, en dat dit volume allerlei waarden van zeer groote tot kleine doorloopt. Bij elk systeem met gegeven volume past een ensemble met den modulus Θ. Bij groote waarden van V zal $\mathfrak{n} = \frac{n}{V}$ klein zijn, het homogene systeem komt dan in het bijbehoorende ensemble maximaal

voor. Zij $\mathfrak{n}_2 < \mathfrak{n}_1$. Bij de waarde van V die aan $\frac{n}{\mathfrak{n}_2}$ beantwoordt is het homogene systeem nog het eenige dat (vergeleken met weinig er van afwijkende systemen) maximaal in het ensemble voorkomt. Wordt echter het volume kleiner dan $\frac{n}{\mathfrak{n}_2}$, dan zal zoowel het twee phasen-systeem, als het homogene systeem maximaal in het beschouwde ensemble voorkomen. Vervolgens zal, wanneer de dichtheid boven een zekere waarde $\mathfrak{n}_1'$ komt, dus het volume beneden $\frac{n}{\mathfrak{n}_1'}$, het homogene systeem minimaal voorkomen. Dit blijft zoo tot dat het volume de grootte $\frac{n}{\mathfrak{n}_2'}$ bereikt, waarbij $\mathfrak{n}_2'$ weer een zekere bepaalde dichtheid is. Bij volumina tusschen $\frac{n}{\mathfrak{n}_1'}$ en $\frac{n}{\mathfrak{n}_1}$ komt opnieuw zoowel het homogene als het twee phasen-systeem maximaal voor, en is het volume nog kleiner, dan is weder alleen het homogene systeem maximaal.

Ik zal in aansluiting aan het vorige ook het geval beschouwen dat de zwaartekracht werkt.

We hebben gevonden dat in het maximaal voorkomende systeem

$$\log \frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa} + \mathfrak{n}_\varkappa \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa} + \frac{\mathfrak{n}_\varkappa\, \alpha}{\Theta} - \frac{m\, g\, z_\varkappa}{\Theta} = \text{const.} \qquad (121)$$

is, terwijl de talrijkheid slechts dan een maximum kan zijn als voor alle waarden van $\varkappa$ van 1 tot k

$$1 - \frac{d}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d\, \mathfrak{n}_\varkappa}\right) - \frac{\alpha\, \mathfrak{n}_\varkappa}{\Theta} > 0 \qquad (122)$$

is.

Daar nu de dichtheid met de hoogte verandert, kan het voorkomen dat, terwijl voor een deel der elementen de uitdrukking (122) > 0 is, zij vanaf een zekere hoogte negatief zou worden. Het systeem dat de door (121) bepaalde continue dichtheidsverandering vertoont, is in dit geval labiel. Maximaal

zal thans een systeem zijn, waarin van den bodem tot een zekere hoogte de dichtheid continu daalt tot de waarde $\mathfrak{n}_1$, vervolgens sprongsgewijze tot $\mathfrak{n}_2$ overgaat en daarna weer op de door (121) aangegeven wijze continu daalt. Ook nu zal, als de modulus boven een zekere waarde ligt, het systeem waarin de dichtheid continu daalt, steeds maximaal voorkomen. De bedoelde waarde van Θ kan men bepalen door na te gaan voor welke waarde van deze grootheid het eerste lid van (122) voor geen waarde van $\mathfrak{n}_\varkappa$ gelijk aan (of kleiner dan) 0 kan worden. De zoo gevonden waarde van den modulus zal dezelfde zijn als die van den kritischen modulus in het geval dat de zwaartekracht niet werkt, daar het eerste lid van (122) de grootheid g niet bevat.

§ 35. Ik zal nu evenals in § 18 de evenwichtsvoorwaarden in een vorm brengen die de analogie met de thermodynamische voorwaarden doet uitkomen.

Beschouw een stelsel waarin zich n_1 deeltjes in het volume V_1 en n_2 deeltjes in het volume V_2 bevinden. De statistische vrije energie van het eerste volume als een afzonderlijk stelsel beschouwd wordt bepaald door

$$e^{-\frac{\Psi_1}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} (\omega_1 V_1)^{n_1} e^{\frac{n_1^2 \alpha}{2\Theta V_1}}, \tag{123}$$

en als men ter vergelijking een nultoestand invoert, waarin zich ν deeltjes in de volume-eenheid bevinden, en die zoo ijl is dat van de aantrekkende krachten kan worden afgezien, dan heeft men

$$e^{-\frac{\Psi_1 - \Psi_{10}}{\Theta}} = \nu^{n_1} n_1^{-n_1} (\omega_1 V_1)^{n_1} e^{\frac{n_1^2 \alpha}{2\Theta V_1}}$$

en evenzoo

$$e^{-\frac{\Psi_2 - \Psi_{20}}{\Theta}} = \nu^{n_2} n_2^{-n_2} (\omega_2 V_2)^{n_2} e^{\frac{n_2^2 \alpha}{2\Theta V_2}}.$$

Hieruit volgt

$$e^{-\frac{\Psi_1+\Psi_2-\Psi_{10}-\Psi_{20}}{\Theta}} = \nu^n n_1^{-n_1} n_2^{-n_2}$$

$$\times (\omega_1 V_1)^{n_1} e^{\frac{n_1^2 \alpha}{2\Theta V_1}} (\omega_2 V_2)^{n_2} e^{\frac{n_2^2 \alpha}{2\Theta V_2}} \qquad (124)$$

De vraag wanneer het verschil der statistische vrije energie met die in den nultoestand een minimum is brengt ons tot dezelfde vergelijkingen die we in § 34 vonden, zoodat de statistische en de thermodynamische evenwichtsvoorwaarden met elkaar overeenstemmen.

Nu kan men echter ook voor het homogene systeem, aangenomen dan dat het eveneens in het beschouwde ensemble maximaal voorkomt, op deze wijze de statistische vrije energie opschrijven. Daarbij vindt men, als men dit geval met den index h aanduidt,

$$e^{-\frac{\Psi_h-\Psi_{ho}}{\Theta}} = \nu^n n^{-n} (\omega V)^n e^{\frac{n^2 \alpha}{2\Theta V}}. \qquad (125)$$

Men kan nu aantoonen dat $\Psi_h - \Psi_{ho}$ steeds grooter is dan $\Psi_1 + \Psi_2 - \Psi_{10} - \Psi_{20}$. We hebben daartoe slechts

$$\left(\frac{\omega_1}{\mathfrak{n}_1}\right)^{n_1} e^{\frac{n_1^2 \alpha}{2\Theta V_1}} \left(\frac{\omega_2}{\mathfrak{n}_2}\right)^{n_2} e^{\frac{n_2^2 \alpha}{2\Theta V_2}}$$

met

$$\left(\frac{\omega}{\mathfrak{n}}\right)^n e^{\frac{n^2 \alpha}{2\Theta V}}$$

te vergelijken, de betrekkingen (118) en (119) inachtnemende. Stel $n_1 = (1-x)\,n$, $n_2 = x\,n$. Dan kunnen we voor den logarithmus van de eerste uitdrukking schrijven

$$n\,(1-x)\left\{\log\frac{\omega_1}{\mathfrak{n}_1} + \frac{\mathfrak{n}_1\,\alpha}{2\Theta}\right\} + n\,x\left\{\log\frac{\omega_2}{\mathfrak{n}_2} + \frac{\mathfrak{n}_2\,\alpha}{2\Theta}\right\} \qquad (126)$$

en voor dien van de tweede

$$n\left\{\log\frac{\omega}{\mathfrak{n}} + \frac{\mathfrak{n}\,\alpha}{2\Theta}\right\}. \qquad (127)$$

Denken wij ons nu de n molekulen achtereenvolgens in verschillende volumina, dan is steeds de grootheid $\frac{n}{V} = \mathfrak{n}$ aan te geven, en men kan de waarde van $\log \frac{\omega}{\mathfrak{n}} + \frac{\mathfrak{n}\,\alpha}{2\,\Theta}$ bepalen, daar ω als functie van $\mathfrak{n}$ bekend ondersteld moet worden. We construeeren nu een kromme door de waarde van V tot abscis te nemen en de bijbehoorende waarde van

$$n \left\{ \log \frac{\omega}{\mathfrak{n}} + \frac{\mathfrak{n}\,\alpha}{2\,\Theta} \right\}$$

tot ordinaat. Het differentiaalquotient hiervan naar V is gelijk aan $\frac{p}{\Theta}$ en zal dus in den regel positief zijn; de kromme stijgt als het volume grooter wordt. De raaklijnen aan deze kromme in de punten die $\frac{n}{\mathfrak{n}_1}$ en $\frac{n}{\mathfrak{n}_2}$ tot abscis hebben vallen samen en de kromme heeft dus in deze punten een dubbel-raaklijn. (Vergelijk (118) en (119)). Het tweede differentiaal-quotient is gelijk aan $\frac{1}{\Theta}\frac{dp}{dV}$. Daar nu deze grootheid voor groote waarden van V negatief is, is het duidelijk dat de kromme lijn voor $V > \frac{n}{\mathfrak{n}_2}$ de holle zijde naar beneden keert, en tusschen $\frac{n}{\mathfrak{n}_2}$ en $\frac{n}{\mathfrak{n}_1}$ beneden de dubbel-raaklijn ligt. Aangezien nu (127) en (126) de bij een zelfde abscis behoorende ordinaten van de kromme lijn en van de dubbel-raaklijn voorstellen, is de waarde van (127) kleiner dan die van (126), waaruit volgt dat de statistische vrije energie van het homogene systeem grooter is dan die van het twee phasen-systeem.

§ 36. Keeren wij thans tot het in § 33 beschouuwde geval terug. Wij hebben de talrijkheid van een systeem in het ensemble door de formule (108) uitgedrukt en de voorwaarden afgeleid, waaronder dit systeem maximaal in het ensemble voorkomt. De talrijkheid van het maximaal voorkomende systeem en van een weinig hiervan afwijkende systemen

kunnen wij met behulp van (110) en (111) gemakkelijk aangeven. Zij de talrijkheid van het maximaal in het ensemble voorkomende systeem ζ_o, dan is het aantal ζ_τ der systemen waarin de grootheden $\tau_\varkappa$ bepaalde waarden hebben, die aan (109) voldoen, gegeven door (verg. (110))

$$\zeta_\tau = \zeta_o \, e^{-\sum_1^k \frac{\tau_\varkappa^2}{2 n_\varkappa} \gamma_\varkappa} \tag{128}$$

waarin $\gamma_\varkappa$ voor

$$1 - \frac{d}{d \mathfrak{n}_\varkappa}\left(\mathfrak{n}_\varkappa^2 \frac{d \log \omega_\varkappa}{d \mathfrak{n}_\varkappa}\right) - \frac{\alpha \, \mathfrak{n}_\varkappa}{\Theta}$$

in de plaats is gesteld.

Om nu het geheele aantal systemen in het ensemble te bepalen kan men de aantallen die door (128) gegeven zijn te samen tellen. Is er in het ensemble slechts één maximum, zoo moeten we op deze wijze het totale aantal vinden.

We hebben dus (128) te sommeeren over alle waarden die aan (109) voldoen. We kunnen met dit doel de formules van § 8 toepassen, waarbij wij slechts $n_\varkappa$ door $\frac{n_\varkappa}{\gamma_\varkappa}$ te vervangen hebben Daardoor vinden we

$$\Sigma \, \zeta_\tau = \zeta_o (2\pi)^{\frac{k-1}{2}} (n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{\gamma_1 \,.\, \gamma_\varkappa \,.\,.\, \gamma_k \sum_1^k \frac{n_\varkappa}{\gamma_\varkappa}}} \tag{129}$$

De waarde van ζ_o is gelijk men gemakkelijk vindt

$$\zeta_o = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} \frac{(2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^n \sqrt{2\pi n}}{(2\pi)^{\frac{k}{2}} (n_1 \,.\,.\, n_\varkappa \,.\,.\, n_k)^{\frac{1}{2}}} \prod_1^k \left(\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} \times$$

$$\times e^{\frac{n_\varkappa \mathfrak{n}_\varkappa \alpha}{2\Theta} - \frac{m g z_\varkappa n_\varkappa}{\Theta}} \,. \tag{130}$$

Uit (129) en (130) vinden we

$$\Sigma \, \zeta_\tau = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^n \prod_1^k \left(\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} e^{\frac{n_\varkappa \mathfrak{n}_\varkappa \alpha}{2\Theta} - \frac{m g z_\varkappa n_\varkappa}{\Theta}} \times$$

$$\times \frac{1}{\sqrt{\gamma_1 \,.\,.\, \gamma_\varkappa \,.\,.\, \gamma_k \sum_1^k \frac{n_\varkappa}{n \gamma_\varkappa}}} \tag{131}$$

Men kan nu gemakkelijk aantoonen (vergelijk aanhangsel *B*) dat het eerste stuk van dit product zeer groot is ten opzichte van den factor

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_1 \cdot \cdot \gamma_\varkappa \cdot \cdot \gamma_k \sum_1^k \frac{n_\varkappa}{n \gamma_\varkappa}}}$$

zoodat wij dezen factor bij de bepaling van $\Sigma \zeta_\tau$ mogen verwaarloozen. We vinden dus, daar $\Sigma \zeta_\tau = N$ is, een betrekking waaruit Ψ bepaald kan worden, nl.

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2 \pi \Theta m)^{\frac{3}{2} n} n^n \prod_1^k \left(\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} e^{\frac{n_\varkappa \mathfrak{n}_\varkappa \alpha}{2 \Theta} - \frac{m g z_\varkappa n_\varkappa}{\Theta}} \quad (132)$$

Passen wij dit toe op het geval dat de zwaartekracht niet werkt, dan wordt $n_\varkappa = \frac{n}{k}$ en we vinden

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2 \pi \Theta m)^{\frac{3}{2} n} (\omega V)^n e^{\frac{n^2 \alpha}{2 \Theta V}} \quad (133)$$

hetgeen met (43) overeenstemt.

§ 37. Het zal duidelijk zijn dat men in het in de vorige § beschouwde geval bij het integreeren over de phase-uitgebreidheid een veel te kleine uitkomst zou hebben verkregen, als men had aangenomen dat de verschillende elementen $dV_\varkappa$ *juist* de aantallen molekulen bevatten, waarvoor de talrijkheid van een systeem het grootst wordt. Iets dergelijks doet zich voor wanneer men (zonder dat uitwendige krachten werken) met een twee-phasen-systeem te doen heeft De waarden van V_1 en V_2 worden in dit geval door de vergelijkingen van § 34 bepaald, en heeft men deze volumina vastgesteld, dan zijn er geheel bepaalde waarden van n_1 en n_2, waarvoor de talrijkheid een maximum wordt. Maar ook stelsels, in welke n_1 en n_2 kleine afwijkingen van deze waarden vertoonen, hebben nog een aanmerkelijke talrijkheid. Deze stelsels moeten alle als aequivalent beschouwd worden en men moet dus,

wanneer men naar de talrijkheid N_{12} van het twee-phasensysteem vraagt, met die afwijkingen rekening houden. Aan den anderen kant kan men de talrijkheid van het homogene systeem, gesteld dat ook dit maximaal voorkomt, gemakkelijk aangeven, waarbij moet worden opgemerkt dat ook bij deze talrijkheid systemen in aanmerking zijn genomen, die zeer kleine, voor de waarneming onmerkbare afwijkingen van de homogene verdeeling vertoonen. Het totale ensemble valt als het ware in twee groepen uiteen, die men om twee maxima rangschikken kan.

De waarde van N_{12} vindt men door in de formule (131), den laatsten factor weglatende, $k = 2$ en $g = 0$ te stellen. Dit geeft

$$N_{12} = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^n \left(\frac{\omega_1}{\mathfrak{n}_1}\right)^{n_1} \left(\frac{\omega_2}{\mathfrak{n}_2}\right)^{n_2} \times$$

$$e^{\frac{\alpha}{2\Theta}(\mathfrak{n}_1 n_1 + \mathfrak{n}_2 n_2)} \tag{134}$$

Wat de talrijkheid N_h van het homogene systeem betreft, deze kan worden aangegeven met behulp van de formules die wij vroeger hebben afgeleid, toen wij nog alleen van het homogene systeem spraken. Zij is

$$N_h = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n} n^n \left(\frac{\omega}{\mathfrak{n}}\right)^n e^{\frac{\alpha}{2\Theta}\mathfrak{n} n}, \tag{135}$$

wat men trouwens ook verkrijgt door in (134) $n_1 = n$ en $n_2 = 0$ te stellen De vergelijking der waarden van N_{12} en N_h komt nu, zooals men gemakkelijk ziet, op hetzelfde neer als de vergelijking (in § 35) van (124) en (125), of van (126) en (127) Het blijkt dat $N_{12} > N_h$ is, dat wil zeggen dat het totale aantal der systemen die weinig van het twee-phasensysteem afwijken, grooter is dan het aantal der systemen die weinig van het homogene systeem verschillen. Bij eene willekeurige keuze uit het ensemble heeft men dus de grootste kans het eerste te krijgen.

§ 38. Ik zal thans nog het een en ander opmerken omtrent het geval dat in het volume V een mengsel van meerdere stoffen aanwezig is. Wij kunnen ook dan weer een ensemble van gegeven modulus beschouwen en de vraag stellen welk systeem maximaal in dat ensemble voorkomt. Stel dat er a_1 molekulen van een stof 1, a_ν molekulen van een stof ν, a_n molekulen van een stof n aanwezig zijn, terwijl het geheele aantal a bedraagt. We zullen nagaan onder welke voorwaarden in een ensemble met den modulus Θ een systeem maximaal voorkomt, dat zich in k homogene phasen heeft gesplitst Stel voor de volumina dezer phasen $V_1 \ldots V_\varkappa \ldots V_k$, en laten wij aannemen dat er in de phase met het volume $V_\varkappa$ aanwezig zijn:

$$\begin{array}{ll} a_{\varkappa 1} \text{ deeltjes van de eerste soort,} & \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ a_{\varkappa\nu} \text{ deeltjes van de } \nu^e \text{ soort,} & (136) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \\ a_{\varkappa n} \text{ deeltjes van de } n^e \text{ soort.} & \end{array}$$

We weten dan dat

$$\sum_1^k V_\varkappa = V \tag{137}$$

en

$$\begin{array}{l} \sum_1^k a_{\varkappa 1} = a_1, \\ \ldots\ldots \\ \sum_1^k a_{\varkappa\nu} = a_\nu, \\ \ldots\ldots \\ \sum_1^k a_{\varkappa n} = a_n \end{array} \tag{138}$$

is.

Beschouw nu het volume $V_\varkappa$, waarin zich een bepaald aantal (door (136) gegeven) en tevens bepaalde molekulen bevinden. Zij $d\lambda_q$ een element van de configuratie-uitgebreidheid dat aan zekere standen van deze molekulen beantwoordt. We zullen de integraal

$$\int e^{-\frac{\varepsilon_q}{\Theta}} d\lambda_q,$$

over alle standen der molekulen binnen $V_\varkappa$ uit te strekken, door

$$\vartheta(a_{\varkappa 1}, \ldots a_{\varkappa n}, V_\varkappa)$$

of kortweg door

$$\vartheta_\varkappa$$

voorstellen.

Men ziet dan gemakkelijk in dat het aantal der systemen waarin bepaalde deeltjes in de volumina $V_\varkappa$ liggen, gegeven is door

$$N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}a} \vartheta_1 \ldots \vartheta_\varkappa \ldots \vartheta_k,$$

en dat het aantal der systemen waarin de door (136) voorgestelde aantallen molekulen, doch onverschillig welke, binnen deze volumina liggen, gegeven is door

$$\zeta = N e^{\frac{\Psi}{\Theta}} (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}a} \frac{a_1!}{a_{11}! \ldots a_{\varkappa 1}! \ldots a_{k1}!} \cdots \frac{a_n!}{a_{1n}! \ldots a_{\varkappa n}! \ldots a_{kn}!} \times \vartheta_1 \cdot \vartheta_\varkappa \cdot \vartheta_k$$

We zullen nu onderzoeken voor welke waarden van de a's en de volumina $V_\varkappa$ dit een maximum is. Daartoe kunnen we evengoed bepalen onder welke voorwaarden $\log \zeta$ een maximum is. Voor deze grootheid vinden we

$$\delta \log \zeta = \sum_1^k \Big[\frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial V_\varkappa} \delta V_\varkappa + \frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa 1}} \delta a_{\varkappa 1} + \frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa \nu}} \delta a_{\varkappa \nu} + \ldots$$
$$+ \frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa n}} \delta a_{\varkappa n} - \log a_{\varkappa 1} \delta a_{\varkappa 1} - \delta a_{\varkappa 1} - \ldots$$
$$- \log a_{\varkappa \nu} \delta a_{\varkappa \nu} - \delta a_{\varkappa \nu} - \ldots - \log a_{\varkappa n} \delta a_{\varkappa n} - \delta a_{\varkappa n} \Big],$$

terwijl de variaties der a's en der V's moeten voldoen aan de condities

$$\sum_1^k \delta V_\varkappa = 0$$

$$\sum_1^k \delta a_{\varkappa_1} = 0 \quad , \quad \sum_1^k \delta a_{\varkappa\nu} = 0 \quad , \quad \sum_1^k \delta a_{\varkappa n} = 0.$$

Op de gewone wijze de methode der vermenigvuldigers bezigend vindt men als voorwaarden waaronder het systeem maximaal voorkomt

$$\frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial V_\varkappa} = \lambda, \tag{139}$$

$$\frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa_1}} - \log a_{\varkappa_1} = \mu_1, \tag{140}$$

. . . . . .

$$\frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa\nu}} - \log a_{\varkappa\nu} = \mu_\nu, \tag{141}$$

. . . . . .

$$\frac{\partial \log \vartheta_\varkappa}{\partial a_{\varkappa n}} - \log a_{\varkappa n} = \mu_n, \tag{142}$$

voor alle waarden van $\varkappa$ van 1 tot k.

De grootheid λ is voor al de phasen hetzelfde en hetzelfde geldt voor de constanten μ_ν die samenhangen met de aantallen molekulen van de ν^e soort die in de k phasen aanwezig zijn. Evenals in het geval dat slechts één component aanwezig is kan men door beschouwing van de termen van de tweede orde de voorwaarden afleiden waaraan voldaan moet worden, zal het systeem werkelijk maximaal voorkomen. Ik zal deze beschouwing achterwege laten en alleen opmerken dat ook nu weer voor elke phase

$$\frac{\partial p}{\partial V} < 0$$

moet zijn.

De maximumvoorwaarden kunnen ook voor dit geval in een vorm gebracht worden, waardoor de overeenkomst met de bekende thermodynamische evenwichtsvoorwaarden te voorschijn komt.

Voor het volume $V_\varkappa$ met de door (136) gegeven aantallen deeltjes

is volgens de vroegere formules de statistische vrije energie bepaald door de vergelijking

$$e^{-\frac{\Psi_\varkappa}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}\sum\limits_1^n a_{\varkappa\nu}}\,\vartheta_\varkappa. \qquad (143)$$

We moeten nu evenals in § 18 een nultoestand invoeren. Daartoe denken wij ons de a_ν molekulen van de ν^e soort in een zeer groot volume zoodat van de inwendige krachten kan worden afgezien. De volume-eenheid bevatte s_ν molekulen. We verdeelen dit volume in k stukken die resp. $a_{1\nu}\,..\,a_{k\nu}$ molekulen bevatten. De statistische vrije energie voor het $\varkappa^e$ volume is gegeven door

$$e^{-\frac{\Psi^0{}_{\varkappa\nu}}{\Theta}} = (2\,\pi\,\Theta\,m)^{\frac{3}{2}\,a_{\varkappa\nu}}\left(\frac{a_{\varkappa\nu}}{s_\nu}\right)^{a_{\varkappa\nu}}.$$

Wij stellen zulk een betrekking op voor al de n componentem (daarbij aan $\varkappa$ een bepaalde waarde gevende), vermenigvuldigen al die vergelijkingen met elkaar, en deelen de uitkomst op (143). Er komt dan

$$e^{-\frac{\Psi_\varkappa - \sum\limits_1^n \Psi^\circ_{\varkappa\nu}}{\Theta}} = \vartheta_\varkappa \prod_1^n \left(\frac{a_{\varkappa\nu}}{s^\nu}\right)^{-a_{\varkappa\nu}}.$$

Men kan nu voor elk der volumina $V_\varkappa$ op deze wijze te werk gaan en de uitkomsten vermenigvuldigen. Daardoor verkijgt men

$$e^{-\frac{\sum\limits_1^k\left[\Psi_\varkappa - \sum\limits_1^n \Psi^\circ_{\varkappa\nu}\right]}{\Theta}} = \prod_1^k \vartheta_\varkappa \prod_1^n \left(\frac{a_{\varkappa\nu}}{s_\nu}\right)^{-a_{\varkappa\nu}}. \qquad (144)$$

Wij merken nu op dat

$$\sum_1^k \sum_1^n \Psi^\circ_{\varkappa\nu} = \sum_1^n \Psi^\circ_\nu$$

is, waarin Ψ°_ν de statistische vrije energie is van de a_ν mole-

kulen van de ν^e component in een zoodanige ruimte dat de dichtheid de vastgestelde waarde s_ν heeft; deze grootheid is onafhankelijk van de afzonderlijke waarden der aantallen $a_{1\nu} \ldots a_{\varkappa\nu} \ldots a_{k\nu}$. Neemt men nu in aanmerking dat de waarde die wij in het begin dezer § voor ζ opstelden, te gelijk met het tweede lid van (144) een maximum wordt, dan blijkt het dan men in plaats van deze talrijkheid tot een maximum te maken ook even goed de grootheid

$$\sum_1^k \Psi_\varkappa - \sum_1^n \overset{\circ}{\Psi}_\nu$$

tot een minimum kan maken. Deze grootheid is de som van de vrije energieën der verschillende phasen, vergeleken met een nultoestand (waarin de componenten van elkaar gescheiden zijn) en er bestaat dus weer volkomen overeenstemming tusschen de statistische en de thermodynamische evenwichtsvoorwaarden.

In het voorgaande is ons gebleken dat de uitkomsten die wij afleiden door toepassing van de statistische mechanica van Gibbs op stelsels die uit molekulen zijn opgebouwd, met bekende resultaten der kinetische gastheorie in den klassieken vorm overeenstemmen. Bovendien deden ons sommige uitkomsten, b.v. die omtrent het H-theorema bij inachtneming der molekulaire uitgebreidheid zien, dat de nieuwe beschouwingswijze het in enkele gevallen verder kan brengen dan de gebruikelijke.

Wij wijzen er nu nog op dat Boltzmann zich reeds veel vroeger dan Gibbs van ensembles van systemen heeft bediend, doch hij koos ensembles waarin de energie eene voor alle systemen *gelijke* waarde heeft, de zoogenaamde ergoden, die met de microkanonische verzamelingen van Gibbs overeenkomen. Daar de energie van een systeem dat aan zich zelf is overgelaten, constant blijft, is het iets natuurlijker zich tot dergelijke ensembles te bepalen. Maar de kanonische ensembles

zijn mathematisch veel handelbaarder dan de ergoden, en voor de theorie van stelsels waarin coexisteerende phasen voorkomen veel geschikter. Bovendien kan de overgroote meerderheid der stelsels van een kanonisch ensemble geacht worden een microkanonisch ensemble te vormen. Van daar dat de uitkomsten bij beide beschouwingswijzen dezelfde zijn.

Men kan zeggen dat het bezigen van kanonische ensembles eenige analogie heeft met het gebruik dat van den z.g.n. discontinuiteitsfactor van Dirichlet gemaakt wordt om integralen die over een bepaald gebied moeten worden uitgestrekt, terug te brengen tot integralen over de geheele ruimte.

Doch ook uit een physisch oogpunt heeft de beschouwing van kanonische ensembles eenig voordeel, daar toch tusschen stelsels die in waarneembare eigenschappen overeenstemmen nog (wel is waar aan de waarneming ontsnappende) energieverschillen kunnen bestaan.

Behalve de kanonische ensembles zijn er nog andere die evenzeer stationair zijn, maar waarin behalve de energie nog andere constanten uit de integraalvergelijkingen der beweging te pas komen. Deze ensembles kunnen wellicht van dienst zijn bij de behandeling van sommige vraagstukken, bijv. in de theorie van het magnetisme.

Aanhangsel.

A. In hoofdstuk I § 4 is aangegeven dat de waarschijnlijkheid van een willekeurig niet-stationair systeem *A* evenredig is met de talrijkheid van dit systeem in een bepaald ensemble. Het is nu de vraag welke waarde de modulus voor het ensemble dat wij hierbij beschouwen moeten, heeft. Deze waarde werd op de volgende wijze nader aangeduid. De ervaring leert ons dat het gegeven systeem (terwijl de uitwendige parameters en de energie overanderd blijven) overgaat in een stationairen toestand. Aan dit systeem in stationairen toestand beantwoordt het meest voorkomende systeem in een *bepaald* ensemble, en men moet *dit* ensemble gebruiken bij de bepaling van de toestands-waarschijnlijkheid van het systeem.

Ik zal nu deze voorwaarde nog in een eenigszins anderen vorm brengen. Wij kunnen daartoe overwegen dat de waarde ε_1 van de energie van het beschouwde systeem constant blijft. De energie van het genoemde meestvoorkomende systeem zal dus een waarde hebben, die gelijk aan ε_1 is. Nu is de waarde van de energie van het meest voorkomende systeem ten eerste gelijk aan de gemiddelde energie $\bar{\varepsilon}$ en ten tweede aan de meest voorkomende energie in het ensemble (vergelijk Gibbs, Hoofdstuk I tot IX). De genoemde grootheden zijn functiën van Θ, en door deze functiën gelijk aan ε_1 te stellen, verkrijgt men vergelijkingen waardoor de gezochte waarde van den modulus bepaald wordt.

Ik zal de wijze waarop de modulus met de meest voorkomende energie in verband staat nader onderzoeken.

We weten dat het aantal systemen in een kanonisch

ensemble waarvoor de algemeene coordinaten en momenten in de reeds herhaaldelijk aangegeven intervallen liggen,

$$N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta}} d q_1 \ldots d p_n$$

bedraagt. Ik zal nu al die systemen te zamen beschouwen waarvoor de energie tusschen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ ligt. Om het gebied in de $2n$-dimensionale ruimte te vinden, waarin de systemen eene energie tusschen de genoemde grenzen hebben, voeren we een grootheid $\mathbf{V}$ in, gedefinieerd door de integraal

$$\mathbf{V} = \int\int dq_1 \ldots dp_n$$

waarbij de integratie over dat deel der phase-uitgebreidheid moet worden uitgestrekt, waarvoor de energie (der in dit gebied voorgestelde systemen) $< \varepsilon$ is. Voor het gebied waar de energie der systemen tusschen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ ligt, vinden we, daar $\mathbf{V}$ een continue functie van ε is,

$$\frac{d\mathbf{V}}{d\varepsilon} d\varepsilon,$$

waarvoor wij

$$e^{\Phi} d\varepsilon$$

zullen schrijven. De grootheid Φ is een functie van ε, waarvan de vorm van den aard van het systeem afhangt. Voor het aantal der systemen waarvoor de energie tusschen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ ligt, vinden wij dus

$$N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta} + \Phi} d\varepsilon. \tag{145}$$

Dit aantal is nu bij vastgestelde waarde van $d\varepsilon$ een maximum voor de waarde van ε die door de vergelijking

$$\frac{d\Phi}{d\varepsilon} = \frac{1}{\Theta} \tag{146}$$

bepaald wordt.

De vergelijking (146) kan nu dienst doen,

a. bij gegeven modulus ter bepaling van de meest voorkomende energie.

b. bij gegeven waarde der meest voorkomende energie ter bepaling van Θ.

Van dit laatste was in het bovenstaande sprake (Vergelijk ook Gibbs, Hoofdstuk XIV).

Een eenvoudig voorbeeld moge het gezegde nader ophelderen

Stel dat gegeven zijn twee volumina van hetzelfde gas, v_1 en v_2, bevattende respectievelijk n_1 en n_2 molekulen, terwijl de temperaturen aan de waarden Θ_1 en Θ_2 van den modulus beantwoorden. Stel dat van de inwendige potentieele energie kan worden afgezien; dan is de energie van het eerste gas $\frac{3}{2} n_1 \Theta_1$, die van het tweede gas $\frac{3}{2} n_2 \Theta_2$. We maken nu de diffusie der gassen mogelijk. In dit geval hebben we te doen met een systeem waarvan de energie in den aanvangstoestand $\frac{3}{2}(n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2)$ bedraagt. Den modulus Θ van het ensemble waartoe wij nu dit niet-stationaire systeem moeten rekenen, kunnen wij op twee wijzen bepalen.

1e. De gemiddelde energie in het te beschouwen ensemble moet gelijk aan $\frac{3}{2}(n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2)$ zijn. Daar deze gemiddelde energie gelijk aan $\frac{3}{2}(n_1 + n_2)\,\Theta$ is, hebben wij voor Θ de vergelijking

$$\Theta = \frac{n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2}{n_1 + n_2}$$

2e. Met behulp van de vergelijking (146). Voor dit geval is volgens Gibbs, pag. 93

$$\mathbf{V} = C\,\varepsilon_p^{\frac{3}{2}(n_1 + n_2)} (v_1 + v_2)^{n_1 + n_2} .$$

Volgens de onderstelling dat de potentieele energie nul is, geldt $\varepsilon = \varepsilon_p$, zoodat we uit (146) vinden

$$\frac{1}{\Theta} = \frac{\frac{3}{2}(n_1 + n_2) - 1}{\varepsilon p} , \qquad (147)$$

In den begintoestand en dus in elken lateren toestand is $\varepsilon_p = \frac{3}{2}(n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2)$. Substitueeren we dit in (147), dan vinden wij

$$\Theta = \frac{n_1 \Theta_1 + n_2 \Theta_2}{n_1 + n_2 - \frac{2}{3}},$$

hetgeen daar n_1 en n_2 zeer groote getallen zijn, met de eerstgevonden uitkomst overeenstemt.

Wij kunnen eindelijk de voorwaarde die ons den modulus leert kennen van het ensemble dat bij de bepaling van de waarschijnlijkheid dienst moet doen, nog in een anderen vorm brengen. Wij gaan daartoe weer uit van het aantal systemen waarvan de energie tusschen de grenzen ε en $\varepsilon + d\varepsilon$ ligt.

Dit aantal bedraagt volgens (145)

$$\zeta = N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta} + \Phi} d\varepsilon.$$

Laten we onderzoeken voor welke waarde van Θ, ζ een maximum is, als wij zoowel de waarde ε der energie, als die van het interval $d\varepsilon$ vasthouden. In de bovenstaande formule is nu Φ, welke grootheid door ε bepaald wordt, als constant te beschouwen. Alleen Ψ is een functie van Θ, en wij hebben dus

$$\frac{\partial \zeta}{\partial \Theta} = \left(\frac{1}{\Theta}\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} - \frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta^2}\right) N e^{\frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta} + \Phi} d\varepsilon. \qquad (148)$$

De grootheid ζ is het grootst in het ensemble waarvan de modulus voldoet aan de betrekking

$$\frac{1}{\Theta}\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} - \frac{\Psi - \varepsilon}{\Theta^2} = 0,$$

derhalve, daar volgens Gibbs (pag. 44) $\frac{\partial \Psi}{\partial \Theta} = -S$ en $\Psi = \bar{\varepsilon} - \Theta S$ is, in het ensemble waarvoor Θ zoodanig is dat

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon \qquad (149)$$

is.

We zien dus dat de waarde van den modulus die ζ tot een maximum maakt, voorkomt in het ensemble waarin de gemiddelde en dus ook de meest voorkomende energie gelijk is aan de energie van het beschouwde systeem, en daar we juist dit ensemble moeten gebruiken bij de bepaling van de waarschijnlijkheid van een gegeven systeem, levert ons de voorgaande beschouwing een derden vorm voor de voorwaarde waaraan de gezochte modulus moet voldoen, n.l.: dat die modulus zoodanig is, dat het aantal der systemen in het ensemble, dat met het gegeven systeem gelijke energie heeft, vergeleken met dit aantal in ensembles met een anderen modulus maximaal is

B. Ik zal in het volgende nog eenige vragen bespreken, die zich in verband met de herhaaldelijk gebezigde functie ω voordoen.

Wij kunnen allereerst de vraag stellen welke waarde we voor ω vinden als wij de methode toepassen die wij in § 24 bij de berekening van $\chi(n, V)$ bezigden. Door toepassing van de formule

$$\chi(n+1) = g_{n+1}\,\chi(n)$$

(verg. pag. 65) vinden we, als we voor g_{n+1} de op pag. 68 gevonden waarde invoeren,

$$\frac{\chi(n+1)}{\chi(n)} = V\left(1 - 2\,\mathrm{n}\,\beta + \frac{17}{16}\,\mathrm{n}^2\beta^2\right). \qquad (150)$$

Nu is in § 28 het verband tusschen $\vartheta(n)$ en ω afgeleid. We kunnen de daar verkregen uitkomst ook op $\chi(n)$ toepassen en vinden dan dat

$$\frac{\chi(n+1)}{\chi(n)} = V\,\omega\,e^{\mathrm{n}\frac{d\log\omega}{d\,\mathrm{n}}} \qquad (151)$$

is. Door de tweede leden van (150) en (151) gelijk te stellen vinden we eene vergelijking die ons in staat stelt ω benaderd te bepalen n.l.

$$\omega\, e^{\mathfrak{n}\frac{d\log\omega}{d\,\mathfrak{n}}} = 1 - 2\,\mathfrak{n}\,\beta + \frac{17}{16}\,\mathfrak{n}^2\,\beta^2,$$

hetgeen voert tot de betrekking

$$\log\omega + \mathfrak{n}\,\frac{d\log\omega}{d\,\mathfrak{n}} = \log\left(1 - 2\,\mathfrak{n}\,\beta + \frac{17}{16}\,\mathfrak{n}^2\,\beta^2\right).$$

Ontwikkelt men het tweede lid, waarbij men tot de termen van de orde β^2 kan gaan, dan vindt men

$$\frac{d}{d\,\mathfrak{n}}(\mathfrak{n}\log\omega) = -2\,\mathfrak{n}\,\beta - \frac{15}{16}\,\mathfrak{n}^2\,\beta^2,$$

$$\log\omega = -\,\mathfrak{n}\,\beta - \frac{5}{16}\,\mathfrak{n}^2\,\beta^2, \qquad (152)$$

daar voor $\mathfrak{n} = 0$, $\log\omega = \log 1 = 0$ is. De gevonden benaderde waarde voor ω kan toegepast worden om met behulp van de *algemeene* vergelijking voor den druk, die wij in § 28 afgeleid hebben, den druk tot in de termen van de orde β^2 nauwkeurig te bepalen. We vonden

$$\frac{p}{\Theta} = \mathfrak{n} - \mathfrak{n}^2\,\frac{d\log\omega}{d\,\mathfrak{n}}$$

Passen we nu (152) toe, dan komt er

$$\frac{p}{\Theta} = \mathfrak{n} + \mathfrak{n}^2\,\beta + \frac{5}{8}\,\mathfrak{n}^3\,\beta^2,$$

hetgeen, daar toch in de bovenstaande beschouwing de inwendige krachten niet in aanmerking genomen zijn, geheel overeenstemt met de betrekking die wij op pag. 68 hebben afgeleid.

In verband met de beschouwingen van § 36 rijst de vraag, met welke mate van nauwkeurigheid de configuratie-uitgebreidheid $\chi\,(n, V)$, ingenomen door een stelsel met n molekulen in een volume V, kan worden voorgesteld door de uitdrukking

$$(\omega\, V)^n, \qquad (153)$$

waarbij ω een functie van $\mathfrak{n}$ is.

Om dit nader te beoordeelen, zal het voldoende zijn, de configuratie-uitgebreidheid voor n molekulen in een volume V

te vergelijken met die van $2n$ molekulen in een volume $2V$. De eerste kan in elk geval worden voorgesteld door (153), en de tweede, d. w. z. $\chi(2n, 2V)$, door

$$(\omega' . 2V)^{2n}, \tag{154}$$

als wij onder ω en ω' twee geschikt gekozen getallen verstaan. Daar wij $\chi(2n, 2V)$ met behulp van $\chi(n, V)$, of, zooals wij ter bekorting zullen schrijven, van $\chi(n)$, kunnen aangeven, kunnen wij nagaan welk verband er tusschen de functies ω' en ω bestaat.

Om met behulp van (153) $\chi(2n, 2V)$ te bepalen, verdeelen we het volume $2V$ in twee gelijke volumina V, en bepalen het gebied dat ingenomen wordt door systemen waarin $n+\tau$ bepaalde molekulen in het eene en $n-\tau$ molekulen in het andere volume liggen. Dit gebied is gegeven door

$$\chi(n+\tau)\,\chi(n-\tau).$$

Alle mogelijke systemen waarin $n+\tau$ willekeurige molekulen in het eene en $n-\tau$ molekulen in het andere volume liggen beslaan te zamen een gebied

$$\lambda_\tau = \frac{(2n)!}{(n+\tau)!\,(n-\tau)!}\,\chi(n+\tau)\,\chi(n-\tau).$$

Voor $\log \lambda_\tau$ kunnen we schrijven

$$\log \lambda_\tau = (2n+\tfrac{1}{2}) \log 2n + \tfrac{1}{2} \log \pi + \log \chi(n+\tau) + \log \chi(n-\tau)$$
$$- (n+\tau+\tfrac{1}{2}) \log (n+\tau) - (n-\tau+\tfrac{1}{2}) \log (n-\tau) - \log \pi.$$

Onder alle denkbare systemen neemt het systeem dat juist n deeltjes in elk der volumina bevat, het grootste gebied in.

Stellen wij $\log \chi(n) = \psi(n)$, en nemen wij in aanmerking dat τ klein is ten opzichte van n, dan gaat de laatste formule over in

$$\log \lambda_\tau = (2n+\tfrac{1}{2}) \log 2n - \tfrac{1}{2} \log \pi - (2n+1) \log n + 2\psi(n)$$
$$- \frac{\tau^2}{n}\,(1 - n\,\psi''(n))$$
$$= 2n \log 2 + \tfrac{1}{2} \log 2n - \log n - \tfrac{1}{2} \log \pi + 2\psi(n)$$
$$- \frac{\tau^2}{n}\,(1 - n\,\psi''(n)).$$

Voert men nu hier voor $\chi(n, V)$ de waarde $(\omega V)^n$ in, dan vindt men

$$\lambda_\tau = 2^{2n} \left(\frac{2}{n\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\omega V)^{2n} e^{-\frac{\tau^2}{n}(1 - n\psi''(n))}$$

$$= (\omega . 2V)^{2n} \left(\frac{2}{n\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\tau^2}{n}(1 - n\psi''(n))}$$

Sommeert men vervolgens over alle mogelijke waarden van τ (waarbij men van $-\infty$ tot $+\infty$ kan gaan) dan verkrijgt men de totale configuratie-uitgebreidheid $\chi(2n, 2V)$, die ook door (154) werd voorgesteld. We vinden op deze wijze

$$(\omega' . 2V)^{2n} = (\omega . 2V)^{2n} \sqrt{\frac{2}{1 - n\psi''(n)}} \tag{155}$$

$$\omega' = \omega \sqrt[4n]{\frac{2}{1 - n\psi''(n)}} \tag{156}$$

Ik zal nu $n\psi''(n)$ bij benadering berekenen.

De grootheid $\psi(n)$ werd bepaald door $\psi(n) = \log \chi(n)$, zoodat, als we de functie ω invoeren,

$$\psi(n) = n \log V + n \log \omega$$

is. Hieruit volgt

$$\psi'(n) = \log V + \log \omega + \frac{n}{V} \frac{d \log \omega}{d\mathfrak{n}},$$

$$n\psi''(n) = 2\mathfrak{n} \frac{d \log \omega}{d\mathfrak{n}} + \mathfrak{n}^2 \frac{d^2 \log \omega}{d\mathfrak{n}^2}.$$

Door voor $\log \omega$ de waarde (152) in te voeren vinden we

$$n\psi''(n) = -2\mathfrak{n}\beta - \frac{15}{8}\mathfrak{n}^2\beta^2 \quad .$$

De grootheid onder het wortelteeken in (156) is dus van een orde van grootte die van 1 niet aanmerkelijk verschilt en daar n een zeer groot getal is, mogen wij

$$\omega' = \omega$$

stellen, waarmede bevestigd wordt, dat ω alleen van de dicht-

heid n (onverschillig hoe groot het volume is) afhangt. Wij kunnen ook zeggen dat in (155) de wortelgrootheid vermenigvuldigd wordt met een factor die, wegens den hoogen exponent, zeer veel grooter is, en dat daarom het weglaten van die wortelgrootheid geen invloed op de uitkomsten heeft. Door den logarithmus van (155) te nemen verkrijgt men

$$2\,n \log(\omega . 2V) + \frac{1}{2} \log \frac{2}{1 - n\,\psi''(n)}$$

en in deze som kan de tweede term tegenover den eersten term, die zeer groot is, verwaarloosd worden. In de toepassingen hebben wij steeds $\log \chi(n)$ te gebruiken, daar zal dus steeds $\chi(n)$ door $(\omega\, V)^n$ mogen worden vervangen, waarbij ω voor alle gevallen dezelfde functie van n is.

We kunnen ons door de wijze waarop de formule $\chi(n, V) = (\omega\, V)^n$ werd afgeleid nog nader de herkomst van den verwaarloosden factor duidelijk maken. Bij die afleiding is voortdurend aangenomen dat het aantal der molekulen zeer groot is. We hebben $\chi(n)$ uitgedrukt als een product

$$\prod_1^n g_\nu,$$

maar hebben ons daarbij verwaarloozingen veroorloofd, die zich het sterkst doen gevoelen in de factoren g_ν van laag rangnummer; voor deze factoren wordt n.l. bij verschillende rangschikking der $\nu - 1$ voorafgaande molekulen het in de ν^e ruimte beschikbare gebied (dat door g_ν werd voorgesteld) merkbaar verschillend. Hoe grooter het aantal der molekulen is, des te geringer is de invloed dezer verschillen Door voor g_ν steeds de uitdrukking te nemen, die voor zeer groote waarden van ν geldt, hebben wij een fout gemaakt, die voor de toepassing op molekulaire systemen zonder invloed is. Komen we dus, zooals in het vorige, tot gevallen waarin schijnbaar onze onderstelling omtrent ω niet juist is, dan mogen wij op de aangegeven wijze de moeilijkheid uit den weg ruimen, daar toch de geheele berekening slechts juist is voor zeer groote aantallen molekulen.

Iets dergelijks moet men overwegen bij de beschouwing die we in § 36 gaven. Voor de formule (131) kunnen wij schrijven

$$e^{-\frac{\Psi}{\Theta}} = (2\pi\Theta m)^{\frac{3}{2}n}\, n^{n} \prod_{1}^{k} \left(\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\right)^{n_\varkappa} e^{\frac{n_\varkappa \mathfrak{n}_\varkappa \alpha}{2\Theta} - \frac{m g z_\varkappa n_\varkappa}{\Theta}} \times$$

$$\frac{1}{\sqrt{\gamma_1 \ldots \gamma_\varkappa \ldots \gamma_k \sum_1^k \frac{n_\varkappa}{n \gamma_\varkappa}}}$$

De waarde van Ψ zou dus afhangen van de wijze waarop we het volume in elementen verdeelen, hetgeen natuurlijk onmogelijk is. Doch ook thans mag de factor $\frac{1}{\sqrt{\gamma_\varkappa}}$ naast den factor $\left(\frac{\omega_\varkappa}{\mathfrak{n}_\varkappa}\right)^{n_\varkappa}$ verwaarloosd worden, daar het aantal der elementen k zoo is, dat $n_\varkappa$ nog een zeer groot getal is, terwijl de wortelvorm in orde van grootte betrekkelijk weinig van de eenheid verschilt. In de toepassingen hebben we trouwens met Ψ zelf, dus met den logarithmus van het tweede lid te doen, en de logarithmus van den wortelvorm verdwijnt tegenover dien van de overige factoren.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De statistische mechanica van Gibbs maakt het mogelijk in beginsel de oplossing van alle vraagstukken van de kinetische theorie der materie streng aan te geven. Zij leidt tot eene bevredigende en voor de toepassingen bruikbare definitie van de „waarschijnlijkheid" van den toestand waarin een lichaam verkeert.

II.

Het is onmogelijk, zonder verdere hypothesen de reactiesnelheid van een chemisch proces uit de thermodynamische vergelijkingen voor het evenwicht af te leiden. (M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, pg. 247).

III.

Ten onrechte bestrijdt J. J van Laar (Vorlesungen über das thermodynamische Potential) het gebruik van het begrip „osmotische druk".

IV.

Hoewel het beginsel dat J. H. Jeans in zijn Dynamical theory of gases, p. 122, ter bepaling van den druk van een gas toepast, juist is, is de daar gegeven berekening onjuist.

V.

M. Planck (Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung) heeft niet bewezen dat de door hem ingevoerde grootheid S, gedefinieerd als de waarschijnlijkheid van een toestand, identiek is met de thermodynamische entropie.

VI.

De beschouwingen van P. Langevin (Journal de Physique, IV, 1905, p. 678) over het magnetisme zijn niet bevredigend.

VII.

Bij de terugkaatsing van kathodestralen speelt de vorming van vrije electronen een belangrijker rol dan E. Warburg (Ann. der Physik, XVII, 1905, p. 977) aanneemt.

VIII.

De kinetische theorie van het verdampingsevenwicht door Boltzmann (Gastheorie, II, § 60) gegeven is noch streng noch volledig.

IX.

Terecht verwerpt J. P. Kuenen (Die Zustandsgleichung, pag. 175) de verklaring die M. von Smoluchowski van de splitsing in phasen geeft.

X.

De verdeelingswet door S. H. Burbury voor een een-atomig gas afgeleid (Treatise on the kinetic theory of gases, Phil. Mag., II, 1901, p. 403) is niet juist.

XI.

De theorie der functies van een complexe veranderlijke is terug te brengen tot meetkundige beschouwingen in eene ruimte van vier afmetingen.

XII.

De toepassing van de begrippen der meer-dimensionale meetkunde leidt in vele vraagstukken der theoretische natuurkunde tot een helderheid van voorstelling die op geen andere wijze te bereiken is.

XIII.

Uit I Kon. 7 : 23 en II Chron. 4 : 2 volgt nog niet, gelijk M. Cantor (Vorlesungen über die Geschichte der Mathematik) onderstelt, dat de Joden der oudheid $\pi = 3$ stelden.