Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 24 (1951)
Heft: IV

Artikel: Zur Theorie der Kondensation
Autor: Fierz, M.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-112221

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Zur Theorie der Kondensation

von **M. Fierz.**

(21. VI. 1951.)

Zusammenfassung. Mit Hilfe der statistischen Mechanik wird bewiesen, dass ein Gas, dessen Atome sich gegenseitig anziehen, bei hinreichend tiefer Temperatur kondensiert. Der Kondensationspunkt ergibt sich dabei als eine Singularität der Zustandsgleichung, in welcher der Druck einen wohldefinierten Wert annimmt, die Dichte dagegen unbestimmt wird.

Einleitung.

Obwohl das thermodynamische Verhalten eines Systems im Prinzip aus der statistischen Mechanik folgt, so ist es doch meist unmöglich, die Zustandsgleichung aus der Zustandssumme herzuleiten. Dies gelingt nur für sehr spezielle mathematisch-physikalische Modelle, die vom physikalischen Standpunkte aus allzu idealisiert sind.

Dass ein Gas bei tiefer Temperatur kondensiert, ist nur für das ideale Einstein-Bose-Gas nachgewiesen worden. Das hilft jedoch kaum etwas zum Verständnis der Kondensation realer Gase, da diese wegen der zwischen den Atomen wirksamen Kräfte kondensieren.

Will man die Wechselwirkung der Atome in einem Gas berücksichtigen, so kann man die Zustandsgleichung nach der Dichte entwickeln und erhält die Virialkoeffizienten. Diese aber haben mit der Kondensation wenig zu tun, denn bei tiefer Temperatur verhält sich auch ein gesättigter Dampf praktisch wie ein ideales Gas.

Grundsätzlich ist allerdings in den Entwicklungen von Kahn und Uhlenbeck[1]) sowie von Mayer[2]) eine Theorie der Kondensation enthalten. Um aber auf dem von diesen Autoren eingeschlagenen Weg zum Ziel zu gelangen, hat man das Verhalten der sog. Cluster-Integrale b_l bzw. β_l für sehr grosse l abzuschätzen. Es scheint, dass vorderhand diesem Unterfangen unüberwindliche mathematische Schwierigkeiten entgegenstehen. Vielleicht ist auch die Aufgabenstellung zu anspruchsvoll, denn mit ihrer Lösung hätte man auch eine Theorie des kritischen Zustandes gewonnen.

Wir haben uns darum darauf beschränkt, die Kondensation im Grenzfalle kleiner Dichten und tiefer Temperaturen, also fern vom

kritischen Punkt, zu untersuchen. An Stelle der „Cluster", die bloss mathematische Bedeutung besitzen, treten dann wirkliche Moleküle, weshalb man sich bei den Rechnungen durch physikalische Erwägungen leiten lassen kann. Das wesentliche Ergebnis der Bemühung ist der Nachweis, dass eine Kondensation existiert.

Es zeigt sich dabei, dass die Oberflächenspannung für die Bildung zweier Phasen entscheidend ist. Weil diese im Falle eines „eindimensionalen" Gases fehlt, kondensiert ein solches auch nicht.

Betrachtungen halbphänomenologischer Art, die mit den unsrigen eine gewisse Verwandtschaft besitzen, hat J. FRENKEL[3]) veröffentlicht. Insbesondere betont auch er die Bedeutung der Oberflächenspannung.

1. Wir betrachten ein einatomiges Gas, zwischen dessen Atomen eine Kraft wirkt, die durch das Potential $\Phi(r)$ beschrieben wird. Das thermodynamische Verhalten dieses Gases ist bekannt, falls es gelingt, die zugehörige Zustandssumme auszuwerten. Sei

$$W_N(\vec{r}_1, \cdots \vec{r}_N) = e^{-\frac{1}{T}\sum_{i>k} \Phi(r_{ik})} \tag{1}$$

dann ist die Zustandssumme im Konfigurationsraum durch

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int_V W_N \cdot (d\vec{r})^N \tag{2}$$

gegeben. Dabei ist $r_{ik} = |\vec{r}_i - \vec{r}_k|$. N ist die Zahl der Atome im Volumen V, über das in (2) N mal integriert wird. Q_N beschreibt eine kanonische Gesamtheit. Man kann durch

$$R = \sum_{N=0}^{\infty} Q_N z^N \tag{3}$$

zur grossen kanonischen Gesamtheit übergehen, wobei die neue Variable z gleich der thermodynamischen Aktivität ist. Man hat hierbei $Q_0 = 1$ zu setzen.

Aus den thermodynamischen Analogien folgt, dass

$$\lg R = \frac{pV}{T} \tag{4}$$

und

$$\overline{N} = z \frac{d \lg R}{dz} \tag{5}$$

ist, wobei p den Druck und $\overline{N}$ die mittlere Teilchenzahl im Volumen V bedeutet. (4) und (5) liefern daher die Zustandsgleichung des

Systems. Falls z hinreichend klein ist, kann man (4) und (5) nach Potenzen von z entwickeln. Dann gilt

$$\frac{pV}{T} = \lg R = \sum_{l=1}^{\infty} B_l z^l \tag{6}$$

$$N = \sum_{l=1}^{\infty} l B_l z^l \tag{7}$$

Die Koeffizienten B_l sind die sog. Clusterintegrale.

Um die Überlegungen zu vereinfachen, wählen wir das folgende, schematische Potential:

$$\begin{aligned} \Phi(r) &= 0 \text{ für } r > r_1 \\ &= -u \text{ für } r_0 < r < r_1 \\ &= \infty \text{ für } r < r_0 \end{aligned} \tag{8}$$

Dabei soll $(r_1 - r_0)/r_0$ so klein sein, dass ein Atom mit höchstens 12 anderen in direkter Wechselwirkung stehen kann.

Jeder Konfiguration von N Atomen kann nun eine „chemische Zusammensetzung" zugeordnet werden. Diese ist durch die Anzahlen N_s von „Molekülen" der Art s charakterisiert.

Unter einem Molekül der Art s verstehen wir hier eine Gruppe von n_s Atomen, wobei man von jedem Atom der Gruppe zu jedem anderen gelangen kann, indem man immer nur von einem Atom zu einem benachbarten weitergeht. Benachbarte Atome sind solche, deren Abstand kleiner ist als r_1.

Die Zahl benachbarter Atompaare in einer Molekülart s nennen wir K_s. Sie bestimmt die Bindungsenergie der Moleküle:

$$U_s = K_s u\,. \tag{9}$$

Zwei Moleküle gehören zur selben Art, wenn sie die gleiche topologische Struktur besitzen, d. h. wenn man ihnen die gleiche Gestalt geben kann, indem man ihre Atome im Raum verschiebt, ohne dass dabei eine Bindung gelöst wird oder neue Bindungen entstehen. Durch Angabe von u_s und K_s ist eine Art noch nicht bestimmt; eine genauere Charakterisierung der Arten ist jedoch für das folgende unnötig.

Für jede chemische Zusammensetzung gilt

$$\sum_s n_s N_s = N\,. \tag{10}$$

Man kann nun Q^N wie folgt aufspalten

$$Q_N = \sum_{[N_s]} q([N_s])\, e^{\sum_s N_s \frac{U_s}{T}}\,. \tag{11}$$

Dabei bedeutet $[N_s]$ eine Zusammensetzung, welche (10) erfüllt. Über alle solche ist zu summieren.

Die Koeffizienten $q([N_s])$ sind geometrischer Natur. Sie stellen die Grösse des Konfigurationsraumes dar, der zu der Zusammensetzung gehört. Ihre Dimension ist die N-te Potenz eines Volumens.

2. Unsere Aufgabe wird es nun sein, die $q([N_s])$ abzuschätzen. Dies gelingt im Grenzfalle sehr kleiner Dichten. Wenn

$$v = \frac{V}{N}$$

das Volumen pro Teilchen und

$$v_1 = \frac{4\pi}{3} r_1^3$$

die Grösse seiner Wirkungssphäre ist, so soll das Gas so verdünnt sein, dass v_1/v vernachlässigbar klein sei. Dagegen darf man Grössen der Ordnung

$$\frac{v_1}{v} e^{\frac{u}{T}}$$

nicht vernachlässigen, da diesen durch passende Wahl von T jeder beliebige Wert erteilt werden kann. In unserem Grenzfall kann man das System als eine Mischung idealer Gase auffassen, wobei jedem Molekül praktisch das ganze Volumen zur Verfügung steht. Deshalb gilt

$$q([N_s]) = \prod_s \frac{1}{N_s!} (V\varphi_s)^{N_s}. \tag{12}$$

Die φ_s sind wieder geometrischer Natur und haben die Dimension der (n_s-1)-ten Potenz eines Volumens. Man erhält φ_s, indem man irgendeines der Atome des Moleküls festhält und über alle möglichen Konfigurationen der anderen Atome im Molekül integriert. Da die Atome als gleich gelten, ist weiter noch durch $n_s!$ zu dividieren. Insbesondere ist für $n_s = 2$

$$\varphi_2 = \frac{2\pi}{3} (r_1^3 - r_0^3) .$$

Es erweist sich nun als zweckmässig, zur grossen kanonischen Gesamtheit überzugehen. Dabei summiert man allerdings gemäss (3) über alle N, was unserer Annahme über die Dichte widerspricht. Man hat sich daher nachträglich davon zu überzeugen, dass für die hier interessierenden Fragen die grossen N keine Rolle spielen, was sicher zutrifft, solange die Reihen (6) und (7) konvergieren.

Indem man (12), (11) und (10) beachtet, erhält man

$$p/T = z \sum_s \varphi_s e^{U_s/T} z^{n_s - 1}. \tag{13}$$

Die einzelnen Terme in der Summe (13) entsprechen den Partialdrucken der verschiedenen Molekülarten s.

3. Wir müssen nun die Eigenschaften der Grössen φ_s näher untersuchen. Sei

$$\varphi_n = \sum_s (n)\, \varphi_s$$

die Summe der φ_s über alle Molekülarten, die n Atome enthalten, so gilt

$$\varphi_n < \left[\frac{4\pi}{3}(r_1^3 - r_0^3)\right]^{n-1} = v_0^{n-1}. \tag{14}$$

Um dies zu beweisen, betrachten wir

$$\Phi_n = n!\, \varphi_n$$

was man erhält, wenn man die Atome als unterscheidbar ansieht. Man kann nun ein Molekül von $n + 1$ Atomen dadurch erhalten, dass man an irgendeines mit n Atomen an irgendeiner Stelle ein weiteres Atom anlagert. Vernachlässigt man nun jede sterische Behinderung, so steht in der Umgebung eines n-atomigen Moleküls höchstens ein Volumen der Grösse nv_0 zur Verfügung, in welchem sich das $(n + 1)$-te Atom befinden kann. Die Zahl der Konfigurationen eines n-atomigen Moleküls ist aber Φ_n, daher gilt

$$\Phi_{n+1} < n\, v_0\, \Phi_n.$$

Hieraus folgt unsere Abschätzung (14), die demnach sehr roh, aber für unsere Zwecke ausreichend ist.

Unter allen Molekülen sind weiter diejenigen durch eine besonders grosse Bindungsenergie ausgezeichnet, bei denen jedes Atom 12 Nachbarn hat — abgesehen von denen, die sich an der Oberfläche des Moleküls befinden. Wir wollen daher φ_s für diese Art auch abschätzen, und zwar nach unten.

Zu diesem Zweck denken wir uns eine dichteste Packung von Kugeln mit dem Radius $(r_1 + r_0)/4$ und in der Mitte jeder derselben eine zweite, mit dem Radius $(r_1 - r_0)/4$. Im Innern dieser Kugeln kann sich der Mittelpunkt je eines Atoms irgendwo befinden. Dann hat offenbar jedes Atom genau 12 Nachbarn, mit denen es in Wechselwirkung steht. Indem man den Atomen alle Lagen im Innern ihrer Kugeln erteilt, erhält man einen Teil der Konfi-

gurationen maximaler Bindungsenergie. Daraus folgt, dass das Zugehörige $\varphi_s = \varphi_{m,n}$ der Ungleichung

$$\varphi_{m,n} > \left[\frac{\pi}{3 \cdot 16}(r_1 - r_0)^3\right]^{n-1} \tag{15}$$

genügt.

Unsere Abschätzungen (14) und (15) legen es nahe, die Terme der Zustandsgleichung (13) als $(n-1)$-te Potenzen darzustellen. Daher setzen wir

$$K_s = (n_s - 1)\, k_s, \tag{16}$$

wobei

$$1 \leqslant k_s < 6. \tag{17}$$

Die untere Schranke in (17) wird für lineare, offene Ketten angenommen, während die obere Schranke nur im Grenzfall $n_s \to \infty$, bei dichtester Packung erreicht wird.

Weiter setzen wir

$$\sum_s (k, n)\, \varphi_s = \varphi_{n,k} = (v_{n,k})^{n-1} \tag{18}$$

wobei die Summe hier über diejenigen Arten erstreckt wird, welche gleiche Atomzahl und Bindungsenergien besitzen. Das Volumen $v_{n,k}$ hängt unseren Abschätzungen entsprechend nicht wesentlich von n ab, so dass wir diese Abhängigkeit vernachlässigen dürfen.

Wir schreiben nun die Zustandsgleichung (13) in der Form

$$p/zT = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_k \left(z v_k e^{k \frac{u}{T}}\right)^{n-1}. \tag{19}$$

Die $\sum_k$ geht über die Werte $k = 1,\ 1 + 1/n - 1,\ 1 + 2/n - 1, \ldots$ bis zu einem Maximalwert $k_m(n)$. Dieser wird um einen Betrag der Grössenordnung $n^{-1/3}$ von 6 abweichen; denn die Atome an der Oberfläche eines Moleküls besitzen stets weniger als 12 Nachbarn.

Für grosse n kann die $\sum_k$ durch ein Integral ersetzt werden

$$\sum_k \left(z v_k e^{\frac{k u}{T}}\right)^{n-1} \sim \int_1^{k_m} dk\, (n-1) \left(z v_k e^{\frac{k u}{T}}\right)^{n-1}. \tag{20}$$

4. Das Verhalten des Gases in der Nähe des Kondensationspunktes wird durch das Verhalten der Integrale (20) für grosse n bestimmt.

Bei tiefen Temperaturen sind, wie wir zeigen wollen, diejenigen Moleküle ausschlaggebend, bei denen die Atome in einer dichtesten

Kugelpackung angeordnet sind, wobei das Molekül eine annähernd kugelförmige Gestalt besitzt. Im Innern dieser Kugel haben die Atome 12 Nachbarn, während sie an der Oberfläche nur 9 Nachbarn besitzen. Die Oberfläche einer solchen Anordnung besteht aus einer Atomschicht, die schwächer gebunden ist und so zu einer Oberflächenenergie führt. Man kann sich denken, dass sich die Oberflächenenergie verkleinern liesse, indem man die Atome im Molekülinnern zusammendrängt und um diese eine oder mehrere Oberflächenschichten legt, die lockerer angeordnet sind. Durch dieses Vorgehen würde man aber das zugehörige v_k verkleinern, so dass der entsprechende Term in (20) wie $(v_k)^{n-1}$ kleiner würde. Der Boltzmannfaktor aber würde lediglich um die Ordnung $e^{\frac{\alpha u n^{2/3}}{T}}$ vergrössert, wobei α ein numerischer Faktor ist, so dass für grosse n sich kein Gewinn ergeben kann. Physikalisch ist der Sinn dieser Überlegung natürlich der, dass die Oberflächenspannung ein grosses Molekül nicht merklich komprimieren kann. Daher müssen wir erwarten, dass in (20) diejenigen k-Werte massgebend sind, die in der Nähe von

$$k_0 = 6\left(1 - \pi\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{2/3} \frac{1}{n^{1/3}}\right)$$

liegen. Dies wird in desto stärkerem Masse gelten, je grösser u/T ist, wie man aus (20) sofort erkennt.

Man hat deshalb das Verhalten der Summanden (bzw. der Integranden) von (20) in der Nähe von k_0 zu studieren. Wir betrachten also Moleküle, für welche $k = k_0(1-\varepsilon)$ ist. Ein derartiges Molekül kann man erhalten, indem man in einem solchen mit $k = k_0$ eine Anzahl von $\varepsilon k_0(n-1)$ Bindungen löst. Durch diese Operation wird, falls ε sehr klein ist, die Beweglichkeit des Moleküls nicht wesentlich geändert werden, so dass das zugehörige φ_s noch praktisch gleich φ_{s,k_0} sein wird. Dagegen kann man ein solches Molekül auf

$$\zeta(\varepsilon) = \frac{[(n-1)\,k_0]!}{[\varepsilon(n-1)\,k_0]!\,[(1-\varepsilon)(n-1)\,k_0]!} \tag{21}$$

verschiedene Arten erhalten. Diese Zahl stellt eine obere Grenze dar, da man gewisse symmetrische Moleküle mehrfach gezählt hat. Schätzt man nun $\zeta(\varepsilon)$ mit Hilfe der Stirling'schen Formel ab, so findet man, dass

$$\zeta(\varepsilon)\, e^{(n-1)\,k_0\,(1-\varepsilon)\,\frac{u}{T}} \tag{22}$$

an der Stelle $\varepsilon_0 = e^{-\frac{u}{T}}$ ein scharfes Maximum besitzt, in dessen Umgebung sich (22) wie

$$e^{(n-1)\,k_0\,(1-\varepsilon_0)\,\frac{u}{T}} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\,\pi\,(n-1)\,\varepsilon_0}}\; e^{-\frac{(n-1)}{2\,\varepsilon_0}\,k_0\,(\varepsilon-\varepsilon_0)^2} \tag{23}$$

verhält. Die Abweichungen der Grösse ε von ε_0 sind somit, trotz des sehr kleineren Wertes von ε_0, auch relativ klein, so dass (23) als gute Näherung gelten kann. Setzt man (23) in das Integral (20) ein, so folgt

$$\sum_k \left(z\,v_k\,e^{\frac{k\,u}{T}}\right)^{n-1} = \varphi_{n,\,k_0}\,e^{(n-1)\,k_0\,(1-\varepsilon_0)\,\frac{u}{T}} = \left(v_{k_0}\,e^{k_0\,(1-\varepsilon_0)\,\frac{u}{T}}\right)^{n-1}. \tag{24}$$

Die Reihe (13) bzw. (19) für den Druck konvergiert daher, solange

$$z\,v_{k_0}\,e^{6\,(1-\varepsilon_0)\,\frac{u}{T}} \leqslant 1\,. \tag{25}$$

An der Stelle z_0, wo (25) den Wert 1 annimmt, verhält sich (19) für grosse n wie

$$\sum_n^{\infty} e^{-\beta\,n^{2/3}} \tag{26}$$

wobei

$$\beta = \frac{u}{T}\,6\,\pi\left(\frac{3}{4\,\pi}\right)^{2/3}.$$

Die Reihe konvergiert also immer noch und stellt den Druck als Summe der Partialdrucke der verschiedenen Molekülarten dar. Da β nach unseren Voraussetzungen eine grosse Zahl ist, so ist auch hier für den Wert der Reihe das 1. Glied praktisch allein massgebend. Der Druck ist also gleich dem Druck des einatomigen Gases, und es gilt mit grosser Näherung

$$\frac{p}{z_0\,T} = 1\,. \tag{27}$$

Falls wir die kritische Stelle z_0 mit dem Kondensationspunkt identifizieren, erhalten wir für den Dampfdruck die Clausius-Clapeyron'sche Gleichung

$$\frac{p}{T} = \frac{1}{v_{k_0}}\,e^{-6\,(1-\varepsilon_0)\,\frac{u}{T}}\,. \tag{28}$$

5. Jetzt müssen wir noch nachweisen, dass die kritische Stelle z_0 wirklich den Kondensationspunkt darstellt. Zu diesem Zweck ist das Verhalten der Reihe (19) und der Dichte

$$\frac{\overline{N}}{V} = \varrho = \sum_s n_s\,\varphi_s\,e^{\frac{U_s}{T}}\,z^{n_s} \tag{29}$$

in der Nähe von $z = z_0$ zu untersuchen. Wir gehen so vor: Man erstrecke die beiden Summen bis zu einem Werte $n_s = M$ und führe sodann den Grenzübergang $M \to \infty$, $z \to z_0$ in geeigneter Weise durch. Wir setzen deshalb $z = z_0 e^{\delta}$; dann verhalten sich (19) und (29) wie

$$\sum_n^M e^{-\beta n^{2/3} + \delta n} \quad ; \quad \sum_n^M n\, e^{-\beta n^{2/3} + \delta n}. \tag{30}$$

Geht man in solcher Weise zur Grenze $M \to \infty$ und $\delta \to 0$ über, dass beide Reihen (30) gegen einen endlichen Wert streben, so erkennt man folgendes: Man kann erreichen, dass im limes die 2. Reihe jeden beliebigen Wert grösser als

$$\sum_n^\infty n\, e^{-\beta n^{2/3}}$$

annimmt. Dann hat aber die 1. Reihe immer den Wert

$$\sum_n^\infty e^{-\beta n^{2/3}}.$$

Das bedeutet, dass wir an der singulären Stelle z_0 einen wohldefinierten Druck erhalten. Die Dichte kann aber grösser sein als ein gewisser Minimalwert, der offenbar derjenigen des gesättigten Dampfes entspricht. Sie muss jedoch, damit unsere Näherung gut bleibt, sehr klein gegen $1/v_0$ sein.

Ähnlich wie die Dichte verhält sich die Energiedichte, die durch

$$\sum_s \left(\frac{3}{2} T - U_s\right) \varphi_s e^{\frac{U_s}{T}} z^{n_s}$$

gegeben ist. Wenn man das Verhalten der Reihen (30) beachtet, erkennt man, dass die Energiedichte in hoher Näherung den Wert

$$\frac{3}{2} p - 6 u (1 - \varepsilon_0) \left(\varrho - \frac{p}{T}\right)$$

besitzt. Der 1. Term ist die Energie des Gases, der 2. diejenige des Kondensates.

Das Verhalten der Dichten und des Druckes an der kritischen Stelle z_0 zeigt somit, dass diese dem Kondensationspunkte entspricht.

Es ist lehrreich, zum Schluss noch ein „eindimensionales" Gas zu betrachten. Für dieses Modell kann die Zustandsgleichung streng hergeleitet werden[4]). Sie kann z. B. in der Form

$$1 = z \int_0^\infty e^{-\frac{\Phi(x) + p x}{T}} dx = \frac{z T}{p} \left[e^{\frac{u}{T}} \left(e^{-\frac{p r_0}{T}} - e^{-\frac{p r_1}{T}} \right) + e^{-\frac{p r_1}{T}} \right] \tag{31}$$

geschrieben werden. Unsere Näherung liefert andererseits

$$\frac{p}{T} = \frac{z}{1 - e^{\frac{u}{T}(r_1 - r_0)} \cdot z} . \tag{32}$$

Das stimmt mit (31) überein, falls man Grössen der Ordnung $p r_1/T$ vernachlässigt, $e^{u/T}\, p r_1/T$ dagegen mitnimmt. Kondensation tritt bei dem Modell keine auf, das zeigt auch die Zustandsgleichung (32), die sich für kleine Dichten bei beliebig tiefen Temperaturen regulär verhält. Die Näherung (32) ist gut, solange die Dichte klein gegen $1/r_0$ bleibt. Dabei kann aber die Abweichung vom Verhalten des idealen Gases sehr gross werden.

Man erkennt weiter, dass das Fehlen der Oberflächenspannung im eindimensionalen Modell der Grund dafür ist, dass dieses System nicht kondensiert. Mathematisch äussert sich das im Verhalten der Zustandsgleichung (32), die in der Nähe der kritischen Stelle $z_0\, e^{u/T}\,(r_1 - r_0) = 1$ divergiert und somit ihren Sinn verliert.

Diese Arbeit ist während eines Studienaufenthaltes am Institute for Advanced Study, Princeton (N.J., USA.) entstanden. Ich möchte nicht versäumen, Prof. R. Oppenheimer auch an dieser Stelle für seine freundliche Einladung zu danken. Ich hatte dort Gelegenheit, mit Dr. G. Placzek die hier behandelte Frage ausgiebig zu diskutieren, wofür ich ihm zu Dank verpflichtet bin.

Basel, Seminar für theoretische Physik der Universität.

Literatur.

[1]) B. Kahn und G. E. Uhlenbeck, Physica **5**, 399 (1938); B. Kahn, Dissertation, Utrecht (1938).

[2]) J. E. Mayer und M. G. Mayer, Statistical Mechanics, New York 1940.

[3]) J. Frenkel, Journ. of Physics, Acad. of Sci. U.S.S.R., I, 243 (1939).

[4]) L. van Hove, Physica **16**, 137 (1950).