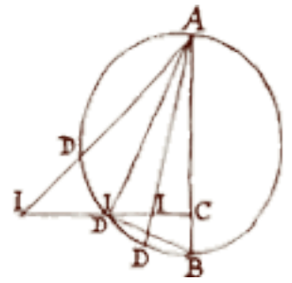


Putting the Quantum to Work: Otto Sackur's Pioneering Exploits in the Quantum Theory of Gases

Massimiliano Badino & Bretislav Friedrich

Fritz Haber Institute of the Max Planck Society
Max Planck Institute for the History of Science

HQ3 - Third International Conference on the History of Quantum Physics
Berlin, June 28 - July 2 2010

QUANTUM HISTORY PROJECT

Summary

- Biographical Information
- The problem of the chemical equilibrium
- The entropy constant and the quantum gas theory
- Sackur's theory of gas degeneracy
- Conclusions

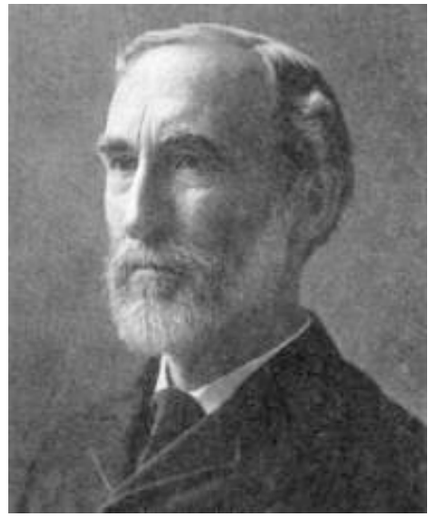
Otto Sackur, 1880-1914

- Born in Breslau, September 28, 1880.
- Physical Chemistry at Heidelberg, Berlin, and Breslau.
- Ph.D. in 1901 under the direction of Richard Abegg.
- Experimental work at the Kaiserliches Gesundheitsamt Berlin, William Ramsey's Laboratory (London) and Walther Nernst's Institute (Berlin).
- Privatdozent in Physical Chemistry in October 1905.
- Abegg's assistant at Breslau (1905-1910).
- Ladenburg's retirement (1909).
- Abegg's death in a balloon accident (1910).
- Professor of Physical Chemistry in Breslau (1910-1914).
- Department director in Fritz Haber's Institute.
- Explosion in his laboratory, December 17, 1914.

The problem of the chemical equilibrium

Step 1: Classical Theory

- A chemical reaction is at equilibrium when it occurs in both directions at the same rate (kinetic equilibrium).
- One must know the equilibrium constant K, which depends on the concentrations or the partial pressures of reagents and products (mass-action law).
- Alternatively one must know the maximum affinity, or maximum work (or, today, the free energy).
- Classical thermodynamics provides a relation between max work, heat of reaction and temperature (Gibbs-Helmholtz equation). An integration constant remains undetermined.



The problem of the chemical equilibrium

Step 11: The Heat Theorem

- In 1906 the Nernst theorem determines the asymptotic behavior of heat of reaction and affinity.

- Consequently, the integration constant of the Gibbs-Helmholtz equation is set to zero.

- However, the theorem held for solids and liquids only (substances that can be cooled down to zero without condensation).

- The chemical equilibrium in gases remains open.

The problem of the chemical equilibrium

Step III: Applying the theorem to gases

- Fix your attention on a vapor (considered as an ideal gas) in equilibrium with a condensate phase (liquid or solid).
- There is a thermodynamic law expressing the pressure of the vapor. Nernst dubbed the integration constant of this law 'chemical constant'.
- From the Nernst theorem it follows that if one knows the chemical constants of the gases, it is possible to solve completely the van't Hoff equation and to find the equilibrium constant for each reaction.
- Thus, the problem of the chemical equilibrium in gaseous reactions is reduced to measure the chemical constants.

The problem of the chemical equilibrium

Step IV: Determining the chemical constants

- The experimental determination of the chemical constants via vapor pressure was very difficult.
- About 1911 very few constants were known.
- Alternative: one can apply the second principle to the vapor-condensate system and find out a relation between chemical constant and the entropy constant.
- Thus, if one knows a theoretical expression for the entropy constant, one can calculate the chemical constant as well.

The entropy constant and the quantum gas theory

- Kinetic theory: not collisions and mechanic laws, but thermodynamic properties traced back to the allocation of the molecules into cells (order and disorder).

- Planck's quantum theory of radiation shows that kinetic procedures works well in other fields.

- To these ingredients Sackur adds his peculiar concept of probability to get a quantum understanding of chemical equilibrium defined kinetically.

4. ***Die Anwendung der kinetischen Theorie der Gase auf chemische Probleme;***
von O. Sackur.[1]

1. Einleitung.

Die kinetische Theorie der Gase vermag bekanntlich in der Form, die sie durch Maxwell und Boltzmann erhalten hat, eine vollständige Erklärung des thermodynamischen Verhaltens einatomiger, chemisch einheitlicher Gase zu geben. Durch die Annahme, daß sich die einzelnen Molekeln eines solchen Gases bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit verteilen und alle möglichen Geschwindigkeiten und Richtungen nach den gleichen Wahrscheinlichkeitsregeln annehmen können, vermochte Boltzmann ein anschauliches Bild des Entropiebegriffes zu geben und das Verhältnis der spezifischen Wärmen $(c_p/c_v) = {}^5/_3$ zu berechnen, was auch tatsächlich für Quecksilberdampf und die Edelgase empirisch bestätigt wurde. Ebenso konnte er durch Einführung gewisser Annahmen über die Bewegungen der Atome innerhalb der Molekeln das Verhältnis c_p/c_v für zweiatomige Gase in Übereinstimmung mit der Erfahrung zu ${}^7/_5$ berechnen. Schließlich hat Planck neuerdings die Loschmidtsche Zahl N, die Anzahl der Molekeln im Mol, mittels dieser kinetischen Theorie aus Strahlungsmessungen berechnet und ebenfalls ausgezeichnete Übereinstimmung mit mehreren nach völlig andersartigen Methoden berechneten Werten gefunden.

Angesichts dieser vorzüglichen Bestätigung der Theorie erscheint es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die konsequente Anwendung der Theorie auf chemische Probleme zu Folgerungen führt, die zu den bisherigen Anschauungen in einem gewissen Gegensatze stehen. Die ausführliche Darstellung der hierbei auftretenden Schwierigkeiten dürfte vielleicht dazu beitragen, ihre Beseitigung durch eine entsprechende Erweiterung der Theorie zu erleichtern.

1) Vorgetragen in der Sitzung der Schlesischen Gesellsch. f. Vaterländ. Kultur am 28. Juni 1911.

June-October 1911

The entropy constant and the quantum gas theory

Statistical Mechanics

$$
\begin{aligned}
S &= k \log W \\
&= k \log \frac{N!}{\prod n_i!} \\
&= kN \log N - k \int f \log f d\sigma - kN \log d\sigma \\
&= \frac{3}{2} R \log T + R \log V + R \left[\frac{3}{2} + \log \left(\frac{2\pi R}{mN} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{d\sigma} \right]
\end{aligned}
$$

Classical Thermodynamics

$$S = \frac{3}{2} R \log T + R \log V + S_0$$

$$S_0 = R \left[\frac{3}{2} + \log \left(\frac{2\pi R}{mN} \right)^{3/2} \cdot \frac{1}{d\sigma} \right]$$

The elementary cell determines the entropy constant as well as the chemical constant, therefore must have a universal value

The entropy constant and the quantum gas theory

- In this first paper Sackur does not assume a quantum volume for the elementary region.
- He confines himself to study the applications of the statistical procedure (mass-action law for iodine) and the physico-chemical properties of the elementary region.
- In particular, he finds out the the elementary volume depends on the total number of molecules (because entropy must be an extensive quantity): this point influenced Planck.

The entropy constant and the quantum gas theory

Extension of the theory

- A probabilistic interpretation of the quantization.
- Entropy and chemical constants for the monoatomic gas.
- Extension to the diatomic and triatomic gas (quantization of the rotational energy).
- Calculation of the equilibrium constant for many substances: generally good results, problems with more complex molecules like CO_2.

2. ***Die universelle Bedeutung des sog. elementaren Wirkungsquantums;***[1]
von O. Sackur.

1. Definition der Konstante h und Ableitung der Strahlungsgleichung.

In zwei kürzlich erschienenen Abhandlungen habe ich zu zeigen versucht[2]), daß die Entropiekonstante der Gase und damit auch die von Nernst eingeführte „Chemische Konstante", die das chemische Verhalten der Gase und den Dampfdruck ihrer Kondensationsprodukte bestimmt, durch die Größe des sogenannten Elementargebietes $d\sigma$ gegeben ist; dieses wiederum läßt sich bei einatomigen Gasen berechnen aus Zahl und Masse der Molekeln und der universellen Konstante h; bei zwei- und dreiatomigen Gasen ist außerdem noch die Kenntnis des Trägheitsmomentes der Molekeln bzw. des Molekelradius erforderlich. Zu diesem Resultat gelangte ich mittels der Sommerfeldschen[3]) Hypothese, daß jede in der Natur ausgeübte Wirkung ein ganzzahliges Vielfache des elementaren Wirkungsquantums h ist. Da nun aber die Wirkung als Produkt von Energie und Zeit, d. h. als Produkt zweier früher allgemein als stetig veränderlich erkannter Größen definiert ist, so erscheint diese Hypothese auf den ersten Blick äußerst befremdend. Ihre Brauchbarkeit zur Ableitung empirisch bestätigter Gleichungen sowohl für die Strahlungserscheinungen sowie für das Verhalten der Gase legt daher den Versuch nahe, die universelle Bedeutung der Konstanten h auf weniger absonderliche Weise zu erläutern.

1) Im Auszug vorgetragen in der Sitzung der Deutschen Physik. Gesellschaft am 25. Oktober 1912.

2) O. Sackur, Ann. d. Phys. **36.** p. 958. 1911 und Nernst-Festschrift p. 405 (Mai 1912), im folgenden mit I und II zitiert.

3) A. Sommerfeld, Physik. Zeitschr. **12.** p. 1057. 1911.

October 1912

The entropy constant and the quantum gas theory

Quantizing the oscillators

- Let's a set of oscillators be given. What is the probability that an oscillator has energy in the interval (E, E+ΔE)?
- The probability is defined as the fraction of oscillators in that cell counted by an ideal observer that observes the system for a time Δt.
- This probability depends on the energy, the width of the energy cell, and on Δt, $w = f(E, \Delta E, \Delta t)$.
- He assumes that $\Delta E \Delta t = h$ (universal constant).
- The observation time must be fixed, otherwise the observer will count all energy values infinitely many times (the oscillators behave "ergodically").
- The fixed time must be the period of the oscillator, therefore $\Delta t = \tau$, $\Delta E = h\nu$.

The entropy constant and the quantum gas theory

The quantum is a consequence of the probabilistic formalism and the kinetic scheme

Zusammenfassung.

In der vorstehenden Abhandlung habe ich die vollständigen Gleichungen für die Energie und Entropie der idealen einatomigen festen Körper (Resonatoren) und der einatomigen Gase von einem einheitlichen Gesichtspunkte abgeleitet und, soweit wie es heute möglich ist, an der Erfahrung bestätigt. In diesen Gleichungen treten nur die universellen Konstanten N, k und h sowie die individuellen Konstanten ν (Schwingungszahl, für feste Körper) und M (Molekulargewicht, für Gase) auf. Zu ihrer Ableitung erwies es sich im Gegensatz zu der älteren, von Planck begründeten Darstellungsweise nicht als notwendig, der Energie oder der Wirkung eine atomistische Struktur beizulegen. Es genügte vielmehr eine schärfere Fassung des (physikalischen) Wahrscheinlichkeitsbegriffes, und zwar durch die fast selbstverständliche Annahme, daß das Eintreten eines Ereignisses um so wahrscheinlicher wird, je länger man auf dieses Eintreffen wartet, und daß daher ein auch extrem unwahrscheinliches, aber mögliches Ereignis nach unendlich langer Zeit mit endlicher Wahrscheinlichkeit eintritt.

Die grundlegenden Hypothesen, die ich demnach im Anschluß und in Erweiterung der älteren statistischen Methoden benutzt habe, lassen sich dann folgendermaßen zusammenfassen:

Befinden sich N Elementarteilchen in einem abgeschlossenen Raume bei konstanter Gesamtenergie, so ist die Entropie dieses Systems proportional dem Logarithmus der Gesamtwahrscheinlichkeit der Energieverteilung auf die Elementarteilchen, also $S \sim \ln W$; die Einzelwahrscheinlichkeit, daß irgend Teilchen

1) Ramsay u. Travers, l. c.

"Contrary to the old picture developed by Planck, for the derivation [of the equations of this theory], it [is] not necessary to assume an atomistic structure of the energy or the action. It suffice[s] to sharpen the (physical) concept of probability, namely by the almost obvious assumption that the verification of a result is the more probable, the longer one waits for it, and therefore even an extremely unlikely but possible result will have a finite probability to arise after an infinitely long time."

The entropy constant and the quantum gas theory

Quantizing the gas

- Sackur divides the total volume V into subvolumes V/N defined by the 'average distance' between the molecules.
- In this case the observation time is the time necessary to cover this average distance given the average velocity.
- The reciprocal of this time is the frequency to quantize the gas.
- This technique yields the entropy extensivity as well because the entropy of the whole gas is understood as the sum of the entropies calculated for each subvolume.

The Theory of Gas Degeneracy

- Around 1912-1913 physicists turn their attention to the behavior of gases at very low temperature.

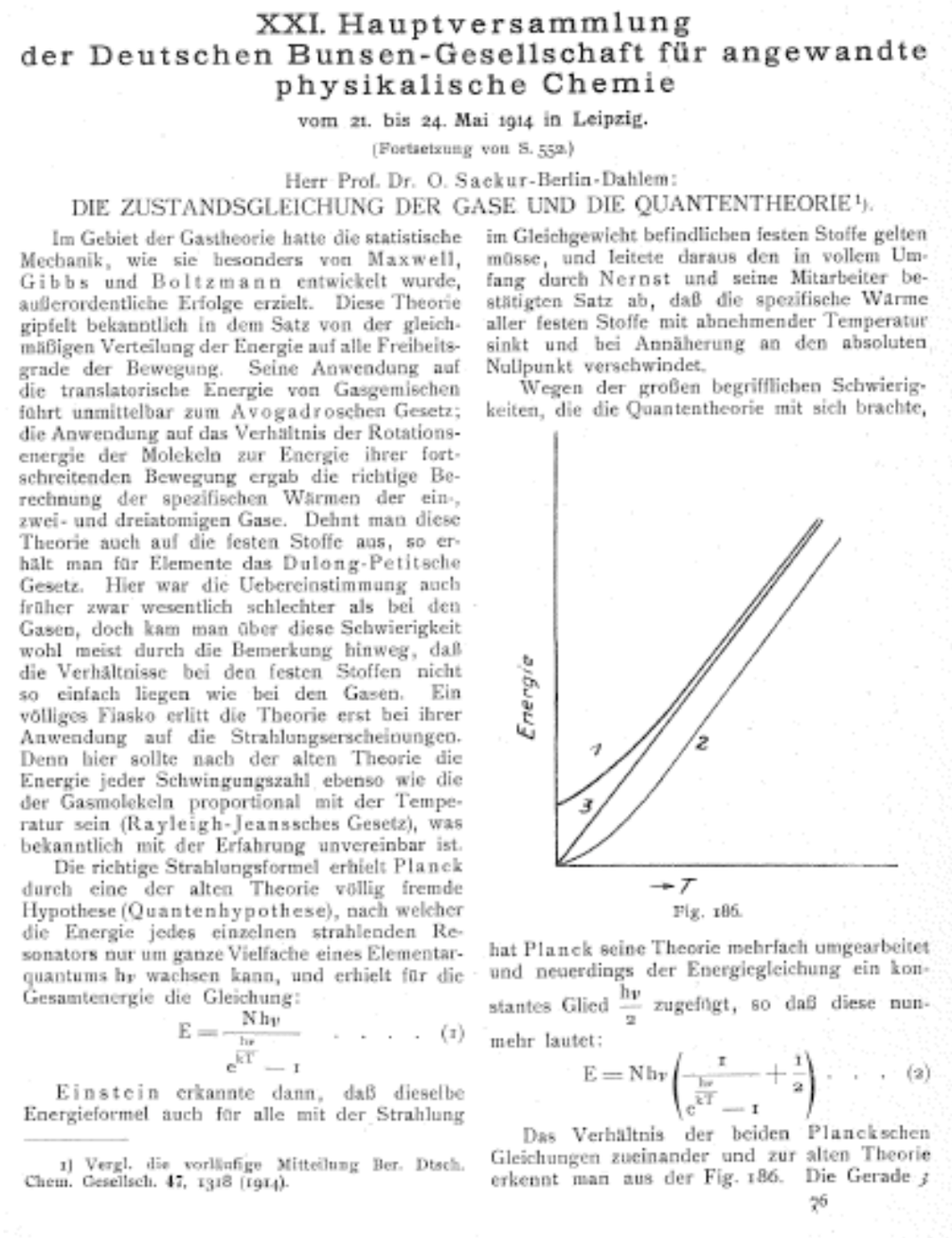
- The most popular assumption is that near absolute zero the gas behaves like a Debye solid.

- Different ways to fix the characteristic frequency.

- Some use the zero-point energy, some don't.

The Theory of Gas Degeneracy

- One of the first theories to introduce a degeneracy parameter.
- He works on a general equation of state by combining the quantum with the van der Waals equation.
- During the period at the KWI he carries out measurements of PV and finds good qualitative agreement for hydrogen and helium.
- His theory shows that the quantum effects turn up at very low temperature and are very small (contrary to Nernst's for example).



XXI. Hauptversammlung
der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie

vom 21. bis 24. Mai 1914 in Leipzig.

(Fortsetzung von S. 552.)

Herr Prof. Dr. O. Sackur-Berlin-Dahlem:

DIE ZUSTANDSGLEICHUNG DER GASE UND DIE QUANTENTHEORIE[1].

Im Gebiet der Gastheorie hatte die statistische Mechanik, wie sie besonders von Maxwell, Gibbs und Boltzmann entwickelt wurde, außerordentliche Erfolge erzielt. Diese Theorie gipfelt bekanntlich in dem Satz von der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf alle Freiheitsgrade der Bewegung. Seine Anwendung auf die translatorische Energie von Gasgemischen führt unmittelbar zum Avogadroschen Gesetz; die Anwendung auf das Verhältnis der Rotationsenergie der Molekeln zur Energie ihrer fortschreitenden Bewegung ergab die richtige Berechnung der spezifischen Wärmen der ein-, zwei- und dreiatomigen Gase. Dehnt man diese Theorie auch auf die festen Stoffe aus, so erhält man für Elemente das Dulong-Petitsche Gesetz. Hier war die Uebereinstimmung auch früher zwar wesentlich schlechter als bei den Gasen, doch kam man über diese Schwierigkeit wohl meist durch die Bemerkung hinweg, daß die Verhältnisse bei den festen Stoffen nicht so einfach liegen wie bei den Gasen. Ein völliges Fiasko erlitt die Theorie erst bei ihrer Anwendung auf die Strahlungserscheinungen. Denn hier sollte nach der alten Theorie die Energie jeder Schwingungszahl ebenso wie die der Gasmolekeln proportional mit der Temperatur sein (Rayleigh-Jeanssches Gesetz), was bekanntlich mit der Erfahrung unvereinbar ist.

Die richtige Strahlungsformel erhielt Planck durch eine der alten Theorie völlig fremde Hypothese (Quantenhypothese), nach welcher die Energie jedes einzelnen strahlenden Resonators nur um ganze Vielfache eines Elementarquantums $h\nu$ wachsen kann, und erhielt für die Gesamtenergie die Gleichung:

$$E = \frac{N h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad \ldots \quad (1)$$

Einstein erkannte dann, daß dieselbe Energieformel auch für alle mit der Strahlung im Gleichgewicht befindlichen festen Stoffe gelten müsse, und leitete daraus den in vollem Umfang durch Nernst und seine Mitarbeiter bestätigten Satz ab, daß die spezifische Wärme aller festen Stoffe mit abnehmender Temperatur sinkt und bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt verschwindet.

Wegen der großen begrifflichen Schwierigkeiten, die die Quantentheorie mit sich brachte,

Fig. 186.

hat Planck seine Theorie mehrfach umgearbeitet und neuerdings der Energiegleichung ein konstantes Glied $\frac{h\nu}{2}$ zugefügt, so daß diese nunmehr lautet:

$$E = N h\nu \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + \frac{1}{2} \right) \quad \ldots \quad (2)$$

Das Verhältnis der beiden Planckschen Gleichungen zueinander und zur alten Theorie erkennt man aus der Fig. 186. Die Gerade 3

1) Vergl. die vorläufige Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Gesellsch. 47, 1318 (1914).

36

May-November 1914

The Theory of Gas Degeneracy

Diskussion.

Herr F. Haber-Berlin-Dahlem: Die Hypothese, mit deren Hilfe das theoretische Resultat erlangt wird, ist die, daß die Rolle, welche die Frequenz des Resonators in der Planckschen Theorie spielt, einer reziproken Zeit beigelegt wird, die als Quotient der mittleren Molekulargeschwindigkeit geteilt durch den mittleren Mittelpunktsabstand der Molekeln definiert ist. Verbinden Sie mit dieser Hypothese die Vorstellung eines bestimmten physikalischen Mechanismus?

Herr Sackur-Berlin-Dahlem: Nein. Ich möchte diese Hypothese zunächst nur als Dimensionalbetrachtung auffassen. Als solche ist sie die einzige, welche aus der Planckschen Entropiegleichung bei hohen Temperaturen zum Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz führt.

Herr Krüger-Danzig: Welches ist die Größenordnung der so eingeführten Frequenz?

Herr Sackur-Berlin-Dahlem: Sie liegt stark im Ultrarot, besonders bei kleiner Dichte des Gases. (Fortsetzung des Berichtes folgt.)

Fritz Haber: The hypothesis by which the theoretical result has been obtained is that the role played by the resonator frequency in Planck's theory, is here played by a reciprocal time defined as the ratio between the average molecular velocity and the average distance between the molecules. Do you relate this hypothesis to a specific physical mechanism?

Otto Sackur: No. I would like to conceive this hypothesis only as a dimensional consideration.

Conclusions

- There are two axes of Sackur's work 1911-1914:

  (1) Exploring a constellation of intertwined problems (kinetic theory, quantum theory, Nernst theorem, thermodynamics, physical chemistry).

  (2) Getting effective tools out of this exploration to be applied to the problems of physical chemistry, especially equilibrium.

- That is: Sackur was not driven by a strong research program and did not have foundational aims, he was more interested in putting the quantum to work.

Conclusions

What lessons does this story teach us?

- If we look at lesser figures of the scientific community of 1910s, we realize that much work stemmed from the interaction between a 'high level' quantum physics and specific backgrounds, priorities, resources coming 'from below'. Sackur was clearly inspired by the style of Planck and Einstein, but then combined those abstract ideas with his pragmatic agenda.

- In 1910s quantum physics meant different things for different people and it is important to highlight these differences. For instance, Sackur understood the quantum hypothesis as a sharpening of the probability concept, therefore as a more effective tool to do things that could be previously done by statistical mechanics.