

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel I. Historische Einleitung

Kapitel I.

Historische Einleitung.

Unter allen Naturgesetzen gebührt den thermodynamischen Prinzipien ein ganz besonderer Platz, und dies aus zwei Gründen: erstens ist ihre Gültigkeit nur Beschränkungen unterworfen, die vielleicht an sich nicht gerade verschwindend klein, aber im Vergleich mit vielen anderen Naturgesetzen jedenfalls nur ganz minimal sind; zweitens gibt es keinen Vorgang in der Natur, bei dem sie nicht herangezogen werden könnten.

Selbst bezüglich der Gravitationserscheinungen, die bisher der Anwendung des zweiten Wärmesatzes sich entzogen haben, werden wir im 15. Kapitel sehen, daß mit Hinzuziehung des neuen Wärmesatzes hier klar zu formulierende Anwendungsmöglichkeiten auftreten.

Bekanntlich besaß man bis vor kurzem zwei thermodynamische Prinzipien: 1. den Satz von der Erhaltung der Energie, 2. den Satz von der Verwandelbarkeit der Energie.

Nach dem ersten Prinzip gibt es für jedes System eine Funktion U , deren negativer Wert den Energieinhalt angibt und die eine eindeutige Funktion der das System charakterisierenden Variablen (z. B. Volum und Temperatur) ist. Lassen wir das System irgend eine Änderung durchlaufen, so ist $U_2 - U_1$ unabhängig von dem Wege, auf dem man vom Anfangszustand mit dem Energieinhalt U_1 zum Endzustand mit dem Energieinhalt U_2 gelangt.

Nach dem zweiten Prinzip läßt sich für isotherm verlaufende Änderungen eines Systems eine Funktion A angeben, welche für solche Veränderungen dieselben Eigenschaften wie U besitzt; $A_2 - A_1$ bedeutet die maximale äußere Arbeit, die bei der betrachteten Änderung gewonnen werden kann, und es ist diese Größe also ebenfalls unabhängig von der Art und Weise, wie die betreffende maximale Arbeit gewonnen wird.

Wenn wir also bei der Untersuchung eines ganz beliebigen Systems $U_2 - U_1$ oder $A_2 - A_1$ nach verschiedenen Methoden bestimmen, so liefert uns sowohl die Invarianz von $U_2 - U_1$ wie die

jenige von $A_2 - A_1$ jedesmal Maßbeziehungen zwischen den jeweilig gemessenen Größen.

Durch zwei Beispiele, die besonders charakteristisch erscheinen und von großer historischer Bedeutung sind, möchte ich das eben Gesagte veranschaulichen:

1. Wenn wir einmal bei einer Temperatur eine bestimmte Quantität Wasser und Schwefelsäure mischen, die Wärmeentwicklung messen und die spezifische Wärme des entstandenen Gemisches bestimmen, ein zweites Mal zunächst Wasser und Schwefelsäure um 1° erwärmen, die dazu gehörige Wärmezufuhr ermitteln und hierauf bei der erhöhten Temperatur die Mischungswärme messen, so müssen in beiden Fällen die Energieänderungen gleich sein; dies liefert aber eine Beziehung zwischen der Temperaturabhängigkeit der Mischungswärme und den spezifischen Wärmen der reagierenden Substanzen (Kirchhoff 1856).

2. Ein Konzentrationselement vermag elektrische Arbeit zu leisten, indem gleichzeitig die Konzentrationsunterschiede sich ausgleichen; andererseits kann man durch isotherme Destillation ebenfalls Konzentrationsunterschiede zur Leistung äußerer Arbeit ausnutzen. Setzt man die auf beiden Wegen zu gewinnenden Arbeitsgrößen einander gleich, so folgt eine Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und Dampfspannung (Helmholtz 1877).

Aus den oben mitgeteilten Sätzen läßt sich noch eine weitere fundamentale Beziehung gewinnen. Es ist eine alte Erfahrung, daß Temperaturdifferenzen zur Leistung äußerer Arbeit dienen können. Genauer ausgedrückt: wenn von einem Wärmereservoir von der absoluten Temperatur $T + dT$ die Wärmemenge Q zu einem zweiten Wärmereservoir von der Temperatur T übergeht, so ist bei bester Ausnützung des Vorganges die Arbeit dA zu gewinnen, die sich durch Berechnung irgend einer geeigneten Ausführungsform zu

$$dA = Q \frac{dT}{T}$$

ergibt (Carnot, Clausius). Durch Anwendung des ersten Wärmesatzes folgt leicht, indem wir für $U_2 - U_1$ kurz U , für $A_2 - A_1$ kurz A einführen,

$$dA = (A - U) \frac{dT}{T}$$

oder

$$(1) \quad \dots \dots \dots A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Diese Gleichung, auf die Helmholtz besonders hingewiesen hat, kann als die Zusammenfassung der älteren Thermodynamik angesehen werden; doch bedarf in gewissen Fällen der Differentialquotient

$$(2) \dots\dots\dots S = \frac{dA}{dT}$$

(*S* Clausiussche Entropie) noch näherer Erläuterung, worauf im Kap. VI noch eingegangen werden wird; im allgemeinen ist die Anwendung von Gleichung (1), zumal in der physikalischen Chemie, überaus einfach und durchsichtig und so häufig in der neueren Literatur erfolgt, daß sie hier als bekannt vorausgesetzt werden kann.

Bekanntlich haben Carnot und besonders Clausius ihre bahnbrechenden Ergebnisse durch die Betrachtung und Durchrechnung von Kreisprozessen erzielt und bei Durchsicht der thermodynamischen Literatur kann man sich leicht davon überzeugen, daß man in allen Fällen, in denen es auf die endgültige Klarstellung ankam, auf die Erörterung geeigneter Kreisprozesse zurückgegriffen hat. Auch wir werden uns bei Besprechung des „Prinzips der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes“ dieser grundlegenden Methode bedienen.

Einige Fragen experimenteller Art mögen hier eingeschaltet werden; zum Verständnis der weiteren historischen Entwicklung muß man nämlich wissen, inwieweit wir überhaupt in der Lage sind, die beiden in Formel (1) vorkommenden Größen *U* und *A* zu messen.

Die Messung von *U*, d. h. der gesamten mit einem beliebigen Vorgang verbundenen Energieänderung, kann im Prinzip stets in folgender Weise erfolgen. Man läßt den betreffenden Prozeß innerhalb eines Kalorimeters sich abspielen, mißt die entwickelte oder absorbierte Wärme und rechnet etwaige nach außen abgegebene äußere Arbeit auf Wärmeeinheiten um, damit sie zum ersten Betrag addiert werden kann. Im allgemeinen also wird die Aufgabe ohne besondere Schwierigkeiten lösbar sein und, was speziell die chemischen Vorgänge anlangt, so besitzen wir hier die zu großer Feinheit ausgearbeiteten thermochemischen Methoden.

Eine derartig allgemeine Methode zur Ermittlung von *A* besaßen wir bis vor kurzem nicht, vielmehr mußte von Fall zu Fall eine geeignete Versuchsanordnung geschaffen werden, wie wir an einigen Beispielen zeigen wollen, und in vielen Fällen, speziell bei

fast allen organischen Verbindungen, fehlte uns überhaupt die Möglichkeit, experimentell direkt die freie Bildungsenergie zu bestimmen.

Ist die zu betrachtende isotherme Zustandsänderung lediglich eine Funktion des Volumens, dergestalt, daß bei Vergrößerung oder Verkleinerung des Volums der Vorgang sich reversibel in der einen oder anderen Richtung abspielt, so liegt die Sache allerdings sehr einfach, indem dann die Arbeit gegen den äußeren Druck den gesuchten A -Wert liefert.

Man muß sich aber hüten, die Allgemeinheit dieser Methode zu überschätzen; wenn man z. B. das Gleichgewicht zwischen den beiden kristallinen Schwefelmodifikationen etwa nach dieser Methode theoretisch untersuchen wollte, so würde man, wenn man den Boden der Realität nicht verlassen will, an ein sehr beschränktes Temperaturintervall gebunden sein; man kann zwar die Gleichgewichtstemperatur (Übergangspunkt) durch sehr starken Druck merklich, jedoch immerhin nur um ein mäßiges Temperaturintervall ändern, aber man hat es dann doch eben nicht mehr mit den Schwefelmodifikationen, wie sie uns bekannt sind, d. h. unter kleinem, z. B. Atmosphärendruck, befindlich, sondern mit durch ungeheuren Druck in ihren Eigenschaften stark beeinflussten Körpern zu tun.

In diesen Fällen hilft uns häufig das schon oben erwähnte Verfahren der isothermen Destillation; bezeichnen z. B. π_1 und π_2 die Sublimationsdrucke der beiden Modifikationen, so folgt unter Vernachlässigung der ganz verschwindenden Arbeitsgröße Volumänderung mal Sublimationsdruck

$$(3) \quad A = RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2}$$

und zwar bezieht sich A auf ein Mol gasförmigen Schwefels.

Anstatt mit Sublimationsdrucken kann man unter Benutzung der Gesetze des osmotischen Drucks auch mit Löslichkeiten operieren.

Bei Gasgemischen und Lösungen leistet zur theoretischen Berechnung die Einführung halbdurchlässiger Wände (Gibbs, van't Hoff) häufig vortreffliche Dienste; man gelangt so zu dem Ergebnis, daß die maximale Arbeit aus der Gleichgewichtskonstanten des Gesetzes der chemischen Massenwirkung abzuleiten ist.¹

In den galvanischen Kombinationen ist der Fortschritt der stromliefernden Reaktion nach Faradays Gesetz durch die gelieferte Elektrizitätsmenge eindeutig bestimmt; hier ist also einfach

$$A = EF$$

1) Vgl. darüber z. B. Theor. Chem. S. 679.

(E elektromotorische Kraft, $F = 96\,540$ Coulomb). Dies ist eine der bequemsten und genauesten Methoden zur Bestimmung von A , aber leider nur auf ganz spezielle Fälle beschränkt.

Beim Übergang von Wärmeenergie in strahlende Energie spielt der Lichtdruck eine dem Dampfdruck fester Körper analoge Rolle.

Die allgemeinste Methode zur Ermittlung von A ist der eigentliche Gegenstand dieser Monographie; der hier zu behandelnde Wärmesatz läßt nämlich A aus U berechnen, wenn wir U bei einer beliebigen Temperatur und die Wärmekapazität des Systems vor und nach der betrachteten Veränderung bis herab zum absoluten Nullpunkt kennen. — Umgekehrt können wir dann offenbar auch U finden, wenn A bei einer Temperatur gemessen ist und die spezifischen Wärmen bis zum Nullpunkt bekannt sind.

Vom Standpunkte der klassischen Thermodynamik aus konnte man fragen: Ist mit Formel (1) das letzte Wort in der Thermodynamik gesprochen? Wenn dies nicht der Fall ist, so kann es sich offenbar nur um eine noch engere Verknüpfung zwischen den beiden wärmetheoretischen Funktionen A und U handeln, als sie durch Formel (1) bereits gegeben ist.

Vermutungen in dieser Hinsicht sind nun in der Tat wiederholt geäußert worden, und zwar bei der Betrachtung chemischer und elektrochemischer Prozesse, wobei man allerdings sich kaum darüber klar war, daß jede Erweiterung von Formel (1) allgemeiner Natur sein muß, d. h. nicht auf chemische Prozesse beschränkt bleiben darf.

Der erste zielbewußte Versuch in dieser Richtung rührt von Julius Thomsen her, der in seinen „Beiträgen zu einem thermochemischen System“ es bereits 1852 wiederholt betont, daß starke Äußerungen der chemischen Affinität auch von starker Wärmeentwicklung begleitet sind, und daß chemische Prozesse, die mit Wärmeabsorption verknüpft sind, selten vorkommen. Er gelangte daher zu folgender Schlußweise:

„Wenn ein Körper fällt, entwickelt er einen gewissen mechanischen Effekt, welcher im Verhältnis zu seinem Gewichte und dem durchlaufenen Raum steht. Bei den chemischen Wirkungen, die in der gewöhnlichen Wirkungsrichtung stattfinden, tritt ebenfalls ein gewisser Effekt hervor; dieser zeigt sich aber hier als Wärmeentwicklung. In der Wärmeentwicklung haben wir ein Maß für die bei der Wirkung entwickelte chemische Kraft.“

Wir werden später sehen, daß ein chemischer Prozeß nicht, wenigstens nicht oberhalb des absoluten Nullpunktes, als ein Anziehungsphänomen, dem Fallen eines Steines vergleichbar, betrachtet werden darf, aber wir werden Thomsen um so weniger einen Vorwurf daraus machen, als diese Betrachtungsweise auch heute noch, trotz der kinetischen Theorie der Wärme, immer wieder versucht wird. Übrigens erkannte Thomsen, hauptsächlich wohl unter dem Eindrucke der Ergebnisse seiner höchst ingeniosen Methode zur Bestimmung der Affinität zwischen Säure und Basis, selber bereits Anfang der 70er Jahre die Unhaltbarkeit obiger Auffassung.

Der gleiche Satz wurde, wie bekannt, 1869 von dem zweiten Meister der Thermochemie, Berthelot, aufgestellt und längere Zeit mit Eifer verfochten. Die Berthelotsche Formulierung lautet:

„Jede chemische Umwandlung, welche sich ohne Dazwischenkunft einer fremden Energie vollzieht, strebt nach Erzeugung desjenigen Stoffes oder desjenigen Systems von Stoffen, welches die meiste Wärme entwickelt.“

Beide Formulierungen, sowohl die ältere von Thomsen, sowie die spätere von Berthelot, laufen darauf hinaus, in Formel (1) bei allen Temperaturen

$$A = U$$

zu setzen. Es ist unnötig, hier die Unzulässigkeit dieses Ansatzes eingehender zu begründen, aber ein Hinweis auf eine Bemerkung Horstmanns wird immerhin zur weiteren Veranschaulichung nützlich sein. Hiernach genügt schon der Nachweis eines chemischen Gleichgewichts oder, was dasselbe sagt, einer umkehrbaren Reaktion zur Widerlegung des Prinzips von Berthelot. Da in der Nähe des chemischen Gleichgewichts die Reaktion je nach dem Mengenverhältnis der reagierenden Komponenten in dem einen oder andren Sinne sich abspielt, je nachdem man sich diesseits oder jenseits des Gleichgewichts befindet, so muß hier die Reaktion das eine Mal zwar Berthelots Prinzip entsprechend unter Wärmeentwicklung, das andre Mal aber sicherlich gegen jenes Prinzip unter Wärmeabsorption verlaufen.

Wir haben oben bereits betont, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes der Affinität des stromliefernden Prozesses proportional ist. Das Prinzip von Thomsen-Berthelot läßt sich also auch so ausdrücken, daß die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente der auf ein elektrochemisches Grammelement bezogenen Wärmeentwicklung proportional sein müßte. Und da ist es von historischem Interesse zu betonen, daß dieser An-

satz sich bereits, wenn auch nur ganz nebenhin, in der berühmten Schrift von Helmholtz von der Erhaltung der Kraft (1847) findet. Die dort angedeutete Rechnungsart wurde später von William Thomson an mehreren Beispielen durchgeführt. Die eingehendere Prüfung hat in Übereinstimmung mit den obigen Betrachtungen ergeben, daß man in der Tat die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente häufig sehr genau aus der Wärmeentwicklung berechnen kann, besonders, wenn es sich um starke Affinitätsäußerungen handelt, daß aber von einem strengen Gesetze in keiner Weise gesprochen werden darf.

Bei einer bestimmten Klasse von Reaktionen, dem Falle nämlich daß sich aus einem oder mehreren festen Körpern ein Gas entwickelt, haben Le Chatelier (1887), später Matignon und Forcrand folgende annähernde Beziehung gefunden; bezeichnet Q die Wärmeentwicklung bei konstantem Drucke, T' die absolute Temperatur, bei welcher der Dissoziationsdruck p des sich entwickelnden Gases dem Atmosphärendruck gleich ist, so wird

$$\frac{Q}{T'} = \text{ca. } 33.$$

Der zweite Wärmesatz liefert in diesem Falle, wenn wir von der Veränderlichkeit von Q mit der Temperatur absehen,

$$\ln p = -\frac{Q}{RT} + \text{Konst.}$$

Wir erkennen sofort, daß die Regel von Le Chatelier-Matignon für die mit R multiplizierte unbestimmte Integrationskonstante den Wert ca. 33 liefert. Die Regel gilt aber nur annähernd; immerhin gibt sie uns einen wichtigen Fingerzeig und sie hätte wohl mehr Aufmerksamkeit verdient, als ihr früher zuteil wurde. Wir werden späterhin eine genauere Formulierung dieser Regel kennen lernen.

Einen wohl kaum befriedigenden Ansatz hat van't Hoff 1904 gemacht. Wenn man den Einfluß der Temperatur auf U durch den (scheinbar!) einfachsten Ansatz darstellen will,

$$(4) \quad \dots \dots \dots U = U_0 + aT,$$

so liefert die Integration von (1)

$$(5) \quad \dots \dots \dots A = U_0 + a_0 T - aT \ln T,$$

worin a_0 die Integrationskonstante bedeutet; da Formel (1) eine Differentialgleichung ist, so muß natürlich jede Integration derselben eine von der Temperatur unabhängige, aber mit der Natur des betrachteten Systems variable und daher zunächst unbekannte Konstante hineinbringen. van't Hoff nahm nun an, daß a_0 klein wäre. Diese

Hypothese ist aber nicht nur willkürlich, sondern offenbar an sich unexakt. Nehmen wir nämlich selbst den Fall an, daß a_0 gleich Null wäre, so brauchten wir nur die Temperaturzählung zu ändern, d. h. den Abstand zwischen dem Schmelz- und dem Siedepunkte des Wassers anstatt in Hundert in Millionen Teile zu teilen, um sofort einen endlichen und sogar beträchtlichen Wert für a_0 zu haben. Es ist kaum wahrscheinlich, daß die Naturgesetze sich danach richten, daß Celsius den erwähnten Temperaturabstand in hundert Teile geteilt und daß er zufällig gerade das Wasser als Normalsubstanz gewählt hat.

Die älteren Versuche, über Gleichung (1) wesentlich hinauszukommen, waren also gescheitert; aber das Problem war wenigstens scharf formuliert. Am klarsten hat wohl nächst Helmholtz Le Chatelier bereits 1888 dazu Stellung genommen. Ich möchte seine Worte hier wiedergeben¹:

„Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Integrationskonstante, wie die andren Koeffizienten der Differentialgleichung, eine bestimmte Funktion gewisser physikalischer Eigenschaften der reagierenden Substanzen ist. Die Bestimmung der Natur der Funktion würde zur völligen Kenntnis der Gesetze des Gleichgewichts führen. Sie würde unabhängig von neuen experimentellen Daten die vollständigen Gleichgewichtsbedingungen a priori bestimmen, welche einer bestimmten chemischen Reaktion entsprechen; bis jetzt hat man die genaue Natur dieser Konstante noch nicht bestimmen können.“

Dem in den oben erwähnten Untersuchungen verfolgten Problem hatte auch ich meine Aufmerksamkeit zugewandt. Bei der Besprechung der Regel von Berthelot betonte ich bereits in der ersten Auflage meines Lehrbuchs der „Theoretischen Chemie“ (1893), daß, wenn die Regel auch als Naturgesetz unbedingt abzulehnen ist, sie doch auffällig häufig in der Praxis brauchbar sei und „daß es sehr wohl möglich wäre, daß in geklärter Form Berthelots Prinzip einst wieder zur Geltung kommen werde“. Im einzelnen lenkte ich, wie auch schon früher von Horstmann betont worden war, die Aufmerksamkeit darauf, daß besonders bei festen Stoffen Affinität und Wärmeentwicklung einer Reaktion häufig praktisch zusammenfallen.

Ich erkannte ferner bereits früh², daß die Formel

$$(1) \quad \dots \dots \dots A - U = T \frac{dA}{dT}$$

1) Les équilibres chimiques, Paris 1888, S. 184.

2) Theoret. Chemie. II. Aufl. S. 37 (1898).

zwei Grenzfälle als besonders einfach deutlich erkennen läßt, nämlich
erstens: den Spezialfall $U=0$, $A=T \frac{dA}{dT}$, d. h. A ist der absoluten Temperatur proportional,

zweitens: den Spezialfall $A=U$, d. h. $\frac{dA}{dT} = 0$, in Worten A (und daher auch U) ist von der Temperatur unabhängig.

Den ersten Fall finden wir in der Natur realisiert bei der Ausdehnung idealer Gase und der Vermischung verdünnter Lösungen; es beruht ferner das wichtigste Meßinstrument der Temperatur, das Luftthermometer, auf diesem Verhalten.

Den zweiten Fall finden wir in allen Systemen, in denen nur Gravitations-, elektrische oder magnetische Kräfte wirken, und hier kann bekanntlich das Verhalten durch eine von der Temperatur unabhängige Kräftefunktion, das Potential, dargestellt werden. Die Aufstellung der oben besprochenen Regeln von Helmholtz und von Berthelot lehrt, daß wenigstens vereinzelt dieser Fall auch bei elektrochemischen und rein chemischen Vorgängen verwirklicht ist. Schließlich zeigte ich 1894¹, daß, ebenfalls in vereinzelt Fällen, beim Vermischen konzentrierter Lösungen dieses Verhalten zu beobachten ist, das hier eine besonders große Vereinfachung in sich begreift.

In experimenteller Hinsicht schien es mir von hohem Wert, die grundlegende Formel (1) über ein möglichst großes Temperaturintervall anzuwenden; dies aber ist in weitestem Umfange möglich bei der Untersuchung des chemischen Gleichgewichts in gasförmigen Systemen, woselbst nach oben hin das Gebiet zurzeit nur durch die Möglichkeit, bei hinreichend hohen Temperaturen Messungen anzustellen, begrenzt ist.

Diese Arbeiten, über die im nachfolgenden Kapitel kurz referiert werden soll, führten allerdings, obwohl sie mir mancherlei Anhaltspunkte lieferten, nicht unmittelbar zur Lösung des Problems. Vielmehr gelangte ich, gestützt auf das vorhandene, allerdings nur indirekt beweiskräftige Tatsachenmaterial und von einem glücklichen Zufall geleitet, zu folgender Auffassung.

Während bei sehr hohen Temperaturen, trotz gewisser Störungen, wie Dissoziation, sich in gasförmigen Systemen immer vollkommen der ideale Gaszustand, d. h. der Fall

$$U=0$$

1) Wied. Ann. 53. 57 (1894).

(vgl. oben S. 9) einstellt, konvergiert umgekehrt jedes System bei hinreichend starker Abkühlung, d. h. in hinreichend naher Nachbarschaft des absoluten Nullpunktes, zum zweiten Grenzfall

$$A = U.$$

Es ist bekannt, eine wie große Rolle die graphische Darstellung, z. B. bei Kreisprozessen, in der Entwicklung der Thermodynamik gespielt hat. Dies ist kein Zufall, vielmehr liegt es im Wesen der thermodynamischen Betrachtungsweise, daß über die Natur der betreffenden Funktionen, z. B. über die Art der Veränderlichkeit des Dampfdrucks mit der Temperatur, keinerlei andere Voraussetzung gemacht wird, als daß es sich um stetige und stetig veränderliche Funktionen handelt; die graphische Darstellung ist daher allgemeiner, als wenn wir, was übrigens bei der thermodynamischen Betrachtung derartiger Funktionen ebenfalls stets gestattet ist; z. B. nach ganzen

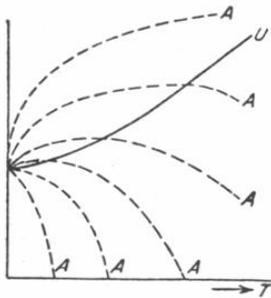


Fig. 1.

Potenzen der absoluten Temperatur entwickeln. Zur Veranschaulichung der obigen Hypothese wollen wir daher ebenfalls die graphische Darstellung zu Hilfe nehmen.

Betrachten wir zunächst das Verhalten der Größe A im Sinne des van't Hoff'schen Ansatzes (4) und der daraus sich ergebenden Integration (5). Wegen der Unbestimmtheit der Integrationskonstanten a_0 ist A nicht eindeutig festgelegt, vielmehr erhalten wir eine Kurvenschar, in der jede

einzelne der unendlich vielen Kurven mit der Grundformel (1) verträglich ist (Fig. 1). Wir sehen ferner, daß für $T=0$ A die Ordinate tangiert, d. h. es wird

$$(6) \dots \dots \lim \frac{dA}{dT} = \infty \text{ [für } T = 0].$$

Führen wir hingegen die neue Hypothese

$$A = U \text{ [für kleine Werte von } T]$$

ein, so folgt, daß A und U bei tiefen Temperaturen sich tangieren müssen, oder es muß werden

$$(7) \dots \dots \lim \frac{dA}{dT} = \lim \frac{dU}{dT} = 0 \text{ [für } T = 0].$$

Der von van't Hoff gewählte, scheinbar einfachste Ansatz (4) ist hiernach unmöglich, weil bei tiefen Temperaturen U parallel zur Abszisse verlaufen muß. Es verschwindet aber auch die be-

fremdliche Folgerung (6) und wir gewinnen das einfache Ergebnis, daß A nunmehr eindeutig bestimmt ist, wenn U als Funktion der Temperatur bis zum absoluten Nullpunkt bekannt ist. In der Tat, wenn (Fig. 2) uns die Kurve U gegeben ist, so haben wir A im anfänglichen Verlauf unserer Hypothese gemäß mit U zu identifizieren; die Fundamentalgleichung (1)

$$\frac{dA}{dT} = \operatorname{tg} \alpha = \frac{A - U}{T}$$

gibt uns den weiteren Verlauf der A -Kurve nunmehr eindeutig an, weil wir in jedem Punkte wissen, in welcher Richtung wir A weiter auszuziehen haben.

Damit haben wir aber die allgemeine Lösung des Problems, das Thomson und Berthelot beschäftigte, und zwar nicht allein für die chemischen Prozesse, obwohl dieser Teil der Aufgabe besonders wichtig ist, sondern für jeden Naturvorgang.

Die Gleichungen (7), die den wesentlichen Inhalt meines Wärmesatzes bilden, finden sich in einer ausführlichen 1906 veröffentlichten Arbeit (1); auf zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, die zum Teil allerdings mangels hinreichender experimenteller Unterlagen nur auf Näherungsformeln, von mir aber auch ausdrücklich

als solche bezeichnet, beruhten, habe ich damals schon hingewiesen. Ich betonte ferner, daß bei der unmittelbaren Anwendung der Gleichungen (7) Systeme, an denen Gase teilnehmen, auszuschließen seien, weil wir keine Vorstellung darüber besäßen, was aus einem Gase wird, wenn wir es kontinuierlich, d. h. unter Vermeidung von Kondensation, bis zum absoluten Nullpunkte abkühlen. Für praktische Anwendungen empfahl es sich daher, bei sehr tiefen Temperaturen mit kondensierten Systemen zu rechnen und bei hohen Temperaturen, durch Einführung des Dampfdrucks, den Übergang zum Gaszustand zu machen. Führt man diese Rechnung allgemein durch, so wird man zur „chemischen Konstante“ geführt.

In neuester Zeit hat die quantentheoretisch von mir vorhergesehene „Entartung der Gase“ diese Lücke ausgefüllt, die unmittelbare Anwendung meines Satzes auch auf Gase ermöglicht und so die „chemischen Konstanten“ auf thermische Größen, nämlich spezifische Wärmen, zurückgeführt.

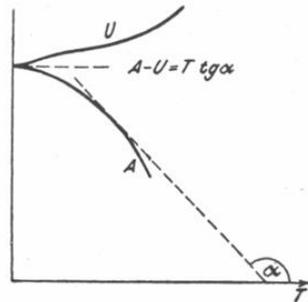


Fig. 2.

Damit ist aber die allgemeine Lösung des von mir von Anfang an hingestellten Problems erzielt, nämlich die Berechnung der maximalen Arbeit (freie Energie, chemische Affinität, elektromotorische Kraft, Dampfdruck usw.) aus rein thermischen Größen, nämlich spezifischen Wärmen, Umwandlungswärmen, überhaupt Reaktionswärmen; oder, allgemeiner ausgedrückt, während man früher wohl U berechnen konnte, wenn A für alle Temperaturen bekannt war, aber nicht umgekehrt, wird jetzt auch letzteres möglich.

Wie schon oben erwähnt, enthält meine Arbeit vom Jahre 1906 meinen Wärmesatz in der Form, die er bis jetzt behalten hat und an der auch die Zukunft, wie ich denke, nichts ändern wird, weil obige Arbeit wohl die völlige prinzipielle Lösung brachte.

Es handelte sich in der Folgezeit wesentlich für mich darum, die experimentellen Unterlagen weiter auszubauen und es war vorherzusehen, daß eine derartige Arbeit zu mancherlei Nebenresultaten führen würde.

In der Tat dürften sich für die Untersuchung chemischer Gleichgewichte neue Gesichtspunkte und Methoden ergeben haben. Besonders aber hat sich in den letzten Jahren die experimentelle Kenntnis auf dem Gebiete der spezifischen Wärmen, sowohl fester wie gasförmiger Körper, erweitert und es hat im Anschluß an diese Arbeiten die Theorie hier gewaltige Fortschritte gemacht, wie sie besonders in dem T^3 -Gesetz von Debye und in der vollständigen Aufklärung der altherwürdigen Regel von Dulong-Petit zum Ausdruck kommen.

Die nachfolgenden Kapitel II—V sind diesen Arbeiten gewidmet.

Wie die beiden Wärmesätze der klassischen Thermodynamik ist auch mein Wärmesatz die Quintessenz eines großen Beobachtungsmaterials, teils positiven, teils auch rein negativen Charakters; theoretische Beweise, die mit mehr oder weniger willkürlichen Hypothesen operieren, können nur Stützen sekundären Charakters liefern und insbesondere sind, was auch hervorragende Theoretiker gelegentlich übersehen haben, molekulartheoretische Betrachtungen weniger dazu da, bewährte thermodynamische Sätze zu korrigieren, als vielmehr ihrerseits sich ihnen zu akkomodieren. Wohl aber scheint es nützlich, dem Prinzip der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile (erster Wärmesatz), dem Prinzip der Unmöglichkeit einer kalorischen Maschine, die fortwährend Wärme der Umgebung in äußere Arbeit verwandelt (zweiter Wärmesatz), das Prinzip der Unmöglichkeit der Erreichung des absoluten Nullpunktes an die Seite zu stellen (neuer Wärmesatz); im Kapitel VII werden wir näher darauf eingehen.