universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel V. Spezifische Wärme der Gase

urn:nbn:at:at-ubi:2-6695

Kapitel V.

Spezifische Wärme der Gase.

1. Allgemeines. Für die Anwendungen der Thermodynamik und speziell meines Wärmesatzes ist die Frage von grundlegender Wichtigkeit, ob wir den Wert des Integrals

$$(22) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad E = \int_0^T C_p \cdot dT$$

für Gase kennen; in den vorhergehenden Kapiteln haben wir gesehen, daß für alle kristallisierten Körper und für Flüssigkeiten (amorphe Körper) wenigstens in gewissen Fällen diese Frage ihre experimentelle Lösung gefunden hat, daß ferner dem Experiment, u. a. durch das T^3-Gesetz von Debye, gewichtige theoretische Beihilfe zur Seite steht.

Auch auf dem Gebiete gasförmiger Stoffe haben wir, wenn eine abschließende Lösung auch noch aussteht, in den letzten Jahren große Fortschritte gemacht, die z. T. zu ganz neuen Anschauungen geführt haben; besonders das Phänomen der „Entartung der Gase" gehört wohl zu den größten Überraschungen, die der neuere naturwissenschaftliche Fortschritt gebracht hat.

Ehe wir auf Einzelheiten eingehen, möchte ich auf zwei für unsere Zwecke wichtige Ergebnisse kurz hinweisen:

1. Sämtliche Gase verhalten sich bei hinreichend tiefen Temperaturen und hinreichend kleinen Drucken bezüglich ihrer spezifischen Wärme wie einatomige Gase, d. h. ihre Molekularwärme bei konstantem Volum konvergiert gegen den Wert $\frac{3}{2} R$.

2. Denken wir uns ein Gas von endlicher Konzentration bei Vermeidung von Kondensation bei konstantem Volumen abgekühlt, so geht es in einen, vom gewöhnlichen Gaszustand gänzlich verschiedenen Zustand über, in welchem sein Druck unabhängig von der Temperatur und seine spezifische Wärme verschwindend klein wird (Zustand der Entartung); allerdings liegt dies Gebiet für verdünnte Gase in nächster Nähe des absoluten Nullpunkts.

2. Reduktion auf den idealen Gaszustand. Um diejenigen Komplikationen zu vermeiden, die der Flüssigkeitszustand (und zwar in noch viel höherem Grade) bietet, müssen wir die spezifische Wärme der Gase, sei es, daß sie bei konstantem Druck, sei es, bei konstantem Volumen gemessen wurde, auf den idealen Gaszustand reduzieren. Dies ist möglich mit Hilfe der beiden Formeln, die der zweite Wärmesatz liefert:

$$(23) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C_p - C_v = T \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial T},$$

$$(24) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \frac{\partial C_v}{\partial v} = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

und zwar am einfachsten unter Benutzung der vortrefflichen Zustandsgleichung von Daniel Berthelot.[1] Für ideale Gase, bei denen

$$pv = RT$$

gilt, ist bekanntlich

$$(25) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad C_p - C_v = R = 1{,}985 \text{ cal.}$$

Auf Einzelheiten in dieser Beziehung wollen wir hier nicht eingehen und ich möchte nur betonen, daß für exakte theoretische Untersuchungen die Reduktion auf den idealen Gaszustand durchaus nötig ist und auch mit völliger Sicherheit erfolgen kann. Die Berthelotsche Zustandsgleichung setzt uns in den Stand, Molekularwärmen für konstantes Volumen und konstanten Druck für beliebige, allerdings nicht zu große Dichten aus kritischem Druck und kritischer Temperatur zu berechnen, wenn bei einem bestimmten Druck eine zuverlässige Messung für die betreffende Temperatur vorliegt.

Alle künftigen Betrachtungen in diesem Buche über die spezifische Wärme betreffen die auf den idealen Gaszustand umgerechneten Werte; natürlich ist bei verdünnten Gasen diese Umrechnung entbehrlich.

3. Experimentelle Methoden. Auch hierüber muß ich mich hier ganz kurz fassen und ich muß mir versagen, auf die Arbeiten meiner Schüler Voller (18), Levy (32), Keutel (44), Thibaut (54), Partington (88), sowie auf eigene Arbeiten, die die spezifische Wärme von Gasen betreffen, hier einzugehen; nur auf zwei Methoden möchte ich hinweisen, von denen die eine für sehr hohe, die andere für sehr tiefe Temperaturen brauchbar ist. Es ist nämlich den vieljährigen Bemühungen von Pier (43) gelungen, die von Bunsen, Le Chatelier und anderen benutzte Explosionsmethode sehr zu verfeinern und Bjerrum, Siegel, Lummerzheim, die diese Arbeiten fortsetzten, gelangen weitere Verbesserungen und vor allem die Ausdehnung bis auf mehr als 3000 Grad. So sind wir über den Verlauf der spezifischen Wärme für eine Anzahl Gase bis zu sehr hohen Temperaturen recht genau orientiert. Für sehr tiefe Temperaturen hat Eucken (105) eine Methode ausge-

1) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 241.

arbeitet, die die spezifische Wärme eines Gases bei konstantem Volum ergibt und bei Benutzung des Vakuumkalorimeters (S. 40) auf dem Kunstgriff beruht, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Wärmekapazität eines Stahl- oder Kupfergefäßes, welches das zu untersuchende Gas enthält, äußerst klein wird. Natürlich versagt diese Methode bei Temperaturen, bei denen der Dampfdruck des betreffenden Gases auf eine Atmosphäre und weniger herabsinkt; zur Ergänzung wäre eine Methode von hohem Werte, welche die spezifische Wärme eines Gases bei sehr kleinen Drucken (z. B. 0,001 mm) zu messen gestattet, was an sich durchaus möglich erscheint.

In der nachfolgenden Tabelle finden sich einige Resultate unserer Messungen der Molekularwärme bei konstantem Volum, natürlich unter Benutzung der älteren Versuchsergebnisse von Regnault, E. Wiedemann, Strecker, Holborn und Henning u. a.

Tabelle V. Molekularwärme von Gasen.

Gas	Wert für starre Moleküle	Celsiustemperatur					
		0°	100°	200°	500°	1200°	2000°
A	2,978	2,98	2,98	2,98	2,98	3,0	3,0
J	2,978	—	—	—	—	3,0	3,0
N_2, O_2, HCl, CO	4,963	4,90	4,93	5,17	5,35	5,75	6,22
H_2	4,963	4,75	4,78	5,02	5,20	5,6	6,0
Cl_2	4,963	5,85	5,88	6,12	6,30	6,9	7,4
H_2O	5,955	5,93	5,97	6,45	6,95	8,6	12,1
CO_2, SO_2	5,955	6,80	7,43	8,53	9,43	11,1	11,5
NH_3	5,955	6,62	6,82	7,41	8,52	—	—
$(C_2H_5)_2O$	5,955	ca. 32	32,6	41,6	—	—	—

Für tiefe Temperaturen fand Eucken für Wasserstoff, reduziert auf den idealen Gaszustand:

$T =$	35°	50°	80°	100°	273°
$C_v =$	2,98	3,01	3,14	3,42	4,84.

Ferner für Helium, und zwar bezogen auf die Konzentration von 30 Mol. pro Liter:

$T =$	18°	22°	26°	30°
$C_v =$	2,90	3,00	3,10	3,10.

4. Anwendung der Quantentheorie. Bekanntlich hat, ähnlich wie wir S. 48 für feste Körper es sahen, auch für Gase, und zwar hier in noch höherem Grade, die klassische kinetische Theorie

der Wärme mancherlei wichtige Aufklärungen über die spezifische Wärme gebracht; aber, wie bei den festen Körpern, stieß man auch bei den Gasen auf Abweichungen, die jeder einleuchtenden Erklärung trotzten.

Die Postulate der älteren Theorie lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: bezeichnet n die Anzahl der Freiheitsgrade im Molekül, so wird einfach

$$C_v = n \frac{R}{2}.$$

Hiernach muß ein einatomiges Gas mit seinen drei Freiheitsgraden der geradlinigen Bewegung die Molekularwärme $\frac{3}{2}R$ besitzen, was bekanntlich auch zutrifft und mit Recht stets zu den schönsten Erfolgen der kinetischen Theorie gerechnet wurde. Zweiatomige starre Moleküle besitzen 5, dreiatomige starre Moleküle 6 Freiheitsgrade, indem im ersten Falle 2, im letzteren 3 Freiheitsgrade der Rotation hinzutreten. Wie obige Tabelle zeigt, findet in vielen Fällen eine bemerkenswerte Annäherung an die Werte

$$C_v = \tfrac{5}{2}R \text{ bzw. } \tfrac{6}{2}R$$

statt. Schließlich sind noch Schwingungen der Atome im Molekülverbande möglich, die offenbar genau so zu behandeln sind wie die Schwingungen der Atome im Kristall, und die das Vorkommen höherer Molekularwärmen als $\frac{5}{2}R$ bei zweiatomigen und $\frac{6}{2}R$ bei mehratomigen Gasen erklären.

Bei näherer Betrachtung ergeben sich aber mancherlei Bedenken; insbesondere macht es der älteren Theorie Schwierigkeit, das in Wirklichkeit stets beobachtete allmähliche Ansteigen der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen zu deuten. 1911 konnte ich (51) zeigen, daß die Anwendung der Quantentheorie nicht nur diese Schwierigkeiten beseitigt, sondern zu ganz neuen Gesichtspunkten zu führen vermag. Auf dem Solvaykongreß wies ich ferner (1911) darauf hin, daß auch die Vorstellungen, die uns die kinetische Theorie für ein einatomiges Gas gibt, nicht völlig zutreffend sein können und daß insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ganz andere Verhältnisse auftreten müssen (vgl. auch Nernst 47 u. 66).

Mit Hilfe der Quantentheorie können wir uns folgendes allgemeine Bild über das Verhalten der spezischen Wärme der Gase machen.

Betrachten wir ein aus beliebig viel Atomen bestehendes Gasmolekül, so werden bei hinreichend hoher Temperatur nicht nur

in der fortschreitenden Bewegung und in der Rotation des Moleküls Energiebeträge aufgespeichert sein, sondern auch in den inneren Schwingungen der Atome gegeneinander. Letzterer Betrag ist offenbar genau so zu berechnen, wie wir es S. 50 bei festen Körpern gesehen haben, und er muß bei hinreichend tiefer Temperatur verschwinden, genau aus denselben Gründen, aus denen die spezifische Wärme fester Körper hier gegen Null konvergiert.

Aber auch die rotatorischen Bewegungen der Moleküle können im Sinne der Quantentheorie nicht so erfolgen, wie es die ältere kinetische Theorie lehrte; auch sie müssen bei hinreichend tiefer Temperatur unmerklich werden, d. h. sie dürfen hier keinen merklichen Betrag zur spezifischen Wärme liefern, weil andernfalls die Wärmebewegung in Konflikt mit der Wärmestrahlung geraten würde.

Als ich diese Konsequenz zog, zeigte ich durch eine Überschlagsrechnung, daß beim Wasserstoff dieser Quanteneffekt bei erreichbaren Temperaturen auftreten müsse, ja sogar bereits in Regnaults bei Zimmertemperatur ausgeführten Messungen sich, wenn auch nur schwach, gezeigt habe. Euckens oben erwähnte Messungen[1] bewiesen dann, daß Wasserstoff bei tiefen Temperaturen dieselbe Molekularwärme annimmt, wie einatomige Gase.

Unter diesen Umständen wird wohl mit Recht von allen Theoretikern, die sich mit diesen Fragen beschäftigt haben, als sicher angenommen, daß dies Verhalten allgemein sei, daß mit andern Worten bei hinreichend tiefen Temperaturen C_v bei allen Gasen gegen den Grenzwert $\frac{3}{2}R$ konvergiert, d. h. gegen denselben Wert, den einatomige Gase auch bei höheren Temperaturen besitzen.

Wir werden später (Kap. XIII) sehen, daß dies Resultat prinzipiell von größter thermodynamischer Bedeutung ist. Wir wollen nunmehr kurz die „Entartung einatomiger Gase“ besprechen; natürlich gelten die nachfolgenden Betrachtungen auch für Gase, die durch Abkühlung sowohl die Energie der inneren Schwingungen wie auch die rotatorische Energie verloren haben und so thermisch, wie wir uns kurz ausdrücken können, in den einatomigen Zustand gebracht sind.

5. Einatomige Gase.[2] Alle bisherigen Messungen seit Kundt und Warburg stimmen hier darin überein, daß die Beziehung

---

1) Nach einer ganz andern Methode haben Scheel und Heuse (Ann. d. Physik **40**. 473, 1913) ein praktisch identisches Ergebnis erhalten, wenn sie auch nicht bis zu so tiefen Temperaturen heruntergingen wie Eucken.

2) Nernst (66).

$$(26) \quad \ldots\ldots \quad E_v = \tfrac{3}{2} RT$$

und daher

$$(27) \quad \ldots\ldots \quad C_v = \tfrac{3}{2} R = 2{,}978$$

durchaus zutrifft; Tabelle V S. 60 bestätigt dies Resultat für Argon und Jod bis zu sehr hohen Temperaturen. Bekanntlich ergibt sich dies Resultat, wenn wir das Gesetz von der gleichmäßigen Verteilung der Energie auf einen nicht rotierenden Massenpunkt anwenden; wir haben dann drei Freiheitsgrade, von denen jeder den Betrag $\frac{R}{2} T$ an Energie besitzt. Trotzdem können wir gegenwärtig die Gleichung (26) nicht mehr als völligt exakt ansehen; denn da der Zusammenstoß zweier Atome, die wir uns ja auch elektrisch geladen vorstellen können, notwendig mit Richtungsänderungen ihrer vorher geradlinigen Bewegungen verbunden ist und somit eine Strahlung liefern muß, so folgt mit Notwendigkeit, daß bei tiefen Temperaturen anstatt der Gleichung (26) Gleichungen, die den Formeln (12) oder (18) analog sind, gelten müssen. Natürlich ist es damit verträglich, daß bei gewöhnlichen Temperaturen die Gleichung (27) praktisch vollkommen exakt gilt. Eine Methode zur theoretischen Berechnung werden wir Kap. XIV besprechen; die Annahme, die mir gesprächsweise von Fachgenossen geäußert wurde, daß man nämlich in erster Annäherung die Zahl der Zusammenstöße eines Atoms mit den anderen Atomen als ν-Wert in den Formeln (12) oder (18) annehmen dürfe, stimmt mit den Tatsachen nicht; da z. B. für Wasserstoff von Atmosphärendruck bei gewöhnlicher Temperatur sich hieraus

$$\nu = \frac{183900}{0{,}0000185} = 10^{10}; \; \beta\nu = 0{,}48^0$$

ergeben würde, so hätte man zu folgern, daß bei der Dilatation von Wasserstoff, der auf z. B. 100 Atmosphären komprimiert ist, woselbst $\beta\nu = 48^0$ sein würde, eine Abkühlung von mehr als 10^0 erfolgen müßte; im Gegenteil findet bei gewöhnlicher Temperatur sogar unter diesen Umständen eine, wenn auch äußerst schwache Erwärmung statt. Auf einem andern Wege können wir ferner zeigen, daß bei Gasen für die Energie der fortschreitenden Bewegung das Gesetz der gleichen Energieverteilung

$$\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{m_2 u_2^2}{2}$$

(m Maße, u mittlere Geschwindigkeit des Atoms) sehr genau gelten muß, indem ja diese Gleichung die Vorbedingung für die Gültig-

keit des Gesetzes von Avogadro ist. Dies Gesetz ist nun aber mit Hilfe der chemischen Analyse durch die bekannten Arbeiten von D. Berthelot in Paris und Ph. Guye in Genf sehr genau verifiziert worden. Wir können so z. B. schließen, daß, wenn wir Wasserstoff oder Sauerstoff unter Normalbedingungen (bei tiefen Temperaturen natürlich in überhitztem Zustande) uns bis zum absoluten Nullpunkt abgekühlt denken, ein von Verlust der Energie fortschreitender Bewegung herrührender Abfall der spezischen Wärme erst bei so tiefen Temperaturen erfolgen kann, daß wir die Gleichung (26) bis auf etwa ein Promille als sicher ansehen können, Gleichung (27) also erst wenige Zehntel Grad oberhalb des absoluten Nullpunktes ungültig werden kann. Die Frage nach dem Energiegehalt der Körper können wir also mit sehr großer Genauigkeit für einatomige Gase als beantwortet ansehen. Trotzdem ist eine Theorie des soeben erwähnten als wahrscheinlich anzusehenden Abfalls der spezifischen Wärme bei ganz tiefen Temperaturen doch auch von hoher praktischer Wichtigkeit, weil eine solche Theorie zu einer Dampfdruckformel und daher auch zur theoretischen Bestimmung der sogenannten chemischen Konstanten der Gase führt. Im Kap. XIV werden wir auf die bisherigen Versuche in dieser Richtung noch näher eingehen.

In experimenteller Hinsicht haben wir in dem Umstande (vgl. S. 60), daß komprimiertes Helium einen unter $C_v = 2{,}98$ liegenden Wert annimmt, wohl bereits eine gewisse Bestätigung der Theorie der Entartung zu erblicken; wenigstens war für Gase nach allen unseren sonstigen Auffassungen ein solches Verhalten nicht zu erwarten.

6. Zusammenfassung. Vergegenwärtigen wir uns zum Schluß, wie sich ein mehratomiges Gas, etwa Ammoniak, bei Abkühlung verhält.

Bei hohen Temperaturen haben wir wegen der Energie der inneren Schwingungen eine sehr hohe Molekularwärme zu erwarten; schon bei mäßiger Abkühlung, da es sich um ziemlich feste Bindungen und daher relativ hohe ν-Werte handelt, sinken diese Energiebeträge auf sehr kleine Werte. Bereits bei Zimmertemperatur, woselbst nach Tab. V S. 60 die Molekularwärme des Ammoniaks 6,7 beträgt, ist der für starre Moleküle gültige Wert ($\frac{6}{2} R = 5{,}96$) ziemlich nahe erreicht, in der Gegend von $T = 200$ dürfte er bereits recht genau zutreffen. Bei noch weiterer Abkühlung beginnt dann auch die Rotationsenergie zu verschwinden; Messungen liegen hierüber nicht vor und werden auch wegen des

äußerst kleinen Dampfdrucks des Ammoniaks in diesem Temperaturgebiet nur schwierig durchführbar sein, aber nirgends wird wohl mehr bezweifelt, daß die Molekularwärme gegen $C_v = \frac{3}{2} R$ konvergiert.

Von der Konzentration sind, solange man im Gebiete des idealen Gaszustandes bleibt, die spezifischen Wärmen unabhängig; dies hört aber nach der Theorie auf, wenn man sich in das Gebiet sehr tiefer Temperaturen, d. h. in das Gebiet der Entartung begibt. Je höher die Konzentration, um so eher beginnt dieser letzte Abfall, der zum Werte $C_v = 0$ führt.[1]

Die in diesem Kapitel erörterten Gesichtspunkte, die uns offenbar weit über die ältere kinetische Theorie der spezifischen Wärme der Gase hinausführen, haben nach verschiedenen Seiten hin neues Licht gebracht; wir verdanken sie lediglich der Quantentheorie, die auch hier ihren heuristischen Wert aufs deutlichste bewiesen hat.

Kapitel VI.

Formulierung des neuen Wärmesatzes.

Wir knüpfen an diejenige Gleichung an, auf Grund deren alle bisher gemachten Anwendungen des zweiten Wärmesatzes sich ableiten lassen (vgl. S. 2):

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

z. B. auch die wichtige Anwendung von Helmholtz auf galvanische Elemente

$$(28) \quad \ldots\ldots \quad EF - U = TF\frac{dE}{dT}$$

(F = elektrochem. Äquivalent). Die Benutzung der Gleichung (1) ist mehrere Jahrzehnte hindurch erfolgt, ohne daß Einwände erhoben wurden; merkwürdigerweise sind Bedenken gegen diese Gleichung laut geworden, als ich sie erweiterte. Selbstverständlich handelt es sich hier um Mißverständnisse, deren Beseitigung uns hier nichts angeht, weil wir eine Kenntnis der klassischen Thermodynamik hier voraussetzen müssen.

Wir nehmen also, um solche Mißverständnisse von vornherein zu eliminieren, an, daß ein Naturprozeß vorliegt, auf den die Anwendung der Gleichung

1) Der Umstand, daß im Entartungsgebiet (und nur dort) die spezifische Wärme auch sehr verdünnter Gase von ihrer Dichte abhängt, ist thermodynamisch von großer Bedeutung, wie wir im Kapitel XIV darlegen werden.