

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel X. Anwendung des Wärmesatzes auf Systeme, die eine gasförmige
Phase enthalten

Es wäre ja z. B. denkbar gewesen, daß Fig. 14 oder 15 uns den typischen Verlauf wiedergibt, d. h. daß, wenn wir den betreffenden Vorgang in dem Sinne sich abspielend betrachten, in welchem

$$U_0 = A_0 > 0$$

ist, U mit der Temperatur stetig ansteigt und A entsprechend stetig abnimmt.

Dies trifft aber nicht zu, wie z. B. Fig. 18 und viele andere gut untersuchte Fälle zeigen; würde eine solche Regel stimmen, so hätten wir den großen Vorteil, aus den bei einer beliebigen Temperatur gemessenen spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe den Verlauf der Reaktion (d. h. das Vorzeichen von A) für tiefe Temperaturen angeben zu können und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch für höhere Temperaturen.

In fast allen bisher beobachteten Fällen gilt der Satz, daß die Differenz $U - A$ ihrem absoluten Betrage nach mit steigender Temperatur zunimmt; aber auch hier gibt es Ausnahmen (vgl. Fig. 16).

Theoretisch ist über die hier besprochene Frage folgendes zu sagen. Es gilt für die Temperaturfunktion

$$U = f(T)$$

allgemeine Beziehungen zu finden und dies hängt lediglich davon ab, ob solche zwischen den spezifischen Wärmen der in Betracht kommenden Stoffe existieren. Wahrscheinlich ist dies nicht und es ist dies kaum ein rein thermodynamisches Problem, weil die spezifischen Wärmen von der speziellen Natur der betreffenden Stoffe abhängen.

Kapitel X.

Anwendung des Wärmesatzes auf Systeme, die eine gasförmige Phase enthalten.

1. Problemstellung. Bei Reaktionen, an denen Gase teilnehmen, woselbst also im Gleichgewicht eine gasförmige Phase vorkommt, müßten wir behufs unmittelbarer Anwendung des Wärmesatzes in der Lage sein, auch für die betreffenden Gase die spezifische Wärme bis zum absoluten Nullpunkte zu ermitteln.

Hier tritt aber dieselbe Schwierigkeit auf, nur noch in sehr verstärktem Maße, die uns S. 81 bei Betrachtung von Vorgängen aufstieß, an denen Flüssigkeiten teilnehmen; in der Tat, wie soll es möglich sein, eine Gasmasse, ohne daß sie sich kondensiert, bei konstantem Volumen bis zu tiefen Temperaturen auf ihre Wärmekapazität hin zu untersuchen?

Im Kap. XIV werden wir sehen, daß diese Schwierigkeiten zum Teil theoretisch, zum Teil auch auf experimentellem Wege, wenigstens bis zu einem gewissen Grade, sich scheinen überwinden zu lassen, und daß gegenwärtig kaum mehr Zweifel darüber obwalten können, daß eine völlige Lösung des Problems zu erzielen sein wird.

Diese Betrachtungen aber sind mit verschiedenen mehr oder weniger hypothetischen Ausnahmen belastet; bisher haben wir uns, wie wir wohl sagen können, auf absolut sicherem Boden bewegt und wir wollen denselben auch zunächst nicht verlassen, indem wir in diesem und dem folgenden Kapitel uns mit einer indirekten Anwendung des Wärmesatzes begnügen; diese ist aber möglich, indem wir den Wärmesatz auf kondensierte Systeme anwenden und, was die gasförmige Phase anlangt, lediglich mit der klassischen Thermodynamik operieren. Ein einfaches Beispiel soll uns zunächst zeigen, wie wir hier vorzugehen haben.

Wir haben oben gesehen, wie sich aus rein thermischen Daten die Affinität der „kondensierten Reaktion“



berechnen läßt; anderseits beträgt dieser Wert

$$A = RT \ln \frac{p}{\pi}.$$

Wenn p , der Dampfdruck des festen Jods, bei einer beliebigen Temperatur bekannt ist, so können wir also auch π , die Dissoziationstension des Jodsilbers, bei dieser Temperatur berechnen. Wir kennen das Gleichgewicht zwischen festem Silber, Silberjodid und gasförmigem Jod für alle Temperaturen, wenn uns die Dampfdruckkurve des Jods gegeben ist, und dies ist im Sinne der klassischen Thermodynamik der Fall, wenn wir neben der bereits für die Berechnung von A notwendigen spezifischen Wärme des festen Jods auch die des Joddampfes und außerdem entweder Verdampfungswärme und Dampfdruck bei je einer Temperatur oder den Dampfdruck bei zwei Temperaturen kennen.

Dies Beispiel zeigt uns also, daß wir, um über das Verhalten eines Gases orientiert zu sein, das betreffende Gas zunächst uns als „Bodenkörper“ (d. h. in geeignet kondensierter Form) am Gleichgewicht teilnehmend denken müssen, wobei dann der Anwendung des Wärmesatzes nichts im Wege steht; mit Hilfe des Dampfdruckes ist dann der Übergang zum Gaszustande gegeben.

2. Dampfdruckkurve. Wegen der fundamentalen Bedeutung, die der Dampfdruck nunmehr für unser Problem — Berechnung

chemischer Gleichgewichte und Affinitäten — gewonnen hat, wollen wir hier kurz zusammenfassen, was die klassische Thermodynamik, allerdings unter Hinzunahme der neuen Errungenschaften auf dem Gebiete der spezifischen Wärme, für die Berechnung der Dampfdruckkurve uns lehrt.

Beschränken wir uns auf kleine Dampfdrucke, so gilt hier

$$(62) \quad \lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT};$$

$$(63) \quad U = RT^2 \frac{d \ln \xi}{dT}.$$

λ ist die gewöhnliche Verdampfungswärme pro Mol, U die mit der Kondensation ohne Arbeitsleistung verbundene Wärmeentwicklung; p und ξ sind Druck und Konzentration des gesättigten Dampfes. Beide Gleichungen sind im Grunde identisch; sie entstehen aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung, wenn man die Gesetze des idealen Gaszustandes hinzunimmt und sich auf kleine Drucke beschränkt.

Es sei uns nun λ als Temperaturfunktion bis zum absoluten Nullpunkte herab gegeben, um die Ideen zu fixieren, etwa in Gestalt der Reihe

$$(64) \quad \lambda = \lambda_0 + \alpha_0 T + \beta_0 T^2 + \gamma_0 T^3 + \dots;$$

dann liefert die Integration von (62)

$$(65) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{\alpha_0}{R} \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + \dots + i,$$

worin i die Integrationskonstante bezeichnet. Substituieren wir dann

$$(66) \quad p = \xi RT,$$

so wird

$$(67) \quad \ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \left(\frac{\alpha_0}{R} - 1\right) \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + \dots + i',$$

worin

$$(68) \quad i' = i - \ln R$$

gesetzt ist. Gleichung (67) läßt sich auch durch unmittelbare Integration von (63) gewinnen.

Zur Bestimmung der Konstanten i (bzw. i') müssen wir, was sehr zu beachten ist, λ als Temperaturfunktion bis zu sehr tiefen Temperaturen herab kennen; aus einer an sich für ein großes, aber nicht bis zu den tiefsten Temperaturen herab gültigen Dampfdruck-

formel können wir i auch nicht annähernd ermitteln.¹ Um ein Beispiel zu nennen, so kann man für die Verdampfungswärme des flüssigen Quecksilbers als eine für das Temperaturintervall von -34° bis $+260^{\circ}$ sehr genau zutreffende Gleichung

$$\lambda = \lambda_0 - 1,68 T$$

setzen, weil in diesem Intervall das flüssige Quecksilber die konstante Atomwärme 6,64, das gasförmige Quecksilber (bei konstantem Druck) diejenige 4,96 besitzt ($6,64 - 4,96 = 1,68$), und es gilt daher in diesem Intervall, aber auch nur in diesem,

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} - 0,847 \ln T + B,$$

welche Gleichung in der Tat die Messungen mit vollendeter Genauigkeit wiedergibt; der Zahlenwert von B ist aber keineswegs mit i zu identifizieren (vgl. hierzu besonders Kap. XIII).

Es empfiehlt sich, Gleichungen wie die vorstehende als nur für ein begrenztes Temperaturintervall gültig ausdrücklich, um Irrtümer zu vermeiden, als solche zu charakterisieren, etwa durch die Schreibweise

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} - 0,847 \ln T + B \Bigg]_{-34^{\circ}}^{+260^{\circ}}$$

Gleichung (65) nimmt für sehr tiefe Temperaturen und für einatomigen Dampf eine sehr einfache Form an; hier ist nämlich die spezifische Wärme des Bodenkörpers zu vernachlässigen, während die Molekularwärme des Dampfes

$$C_p = \frac{5}{2} R$$

zu setzen ist; somit wird unter diesen Bedingungen²

$$(69) \quad \dots \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + i.$$

Auf diese sehr einfache und wichtige Zustandsgleichung werden wir im Kap. XIII zurückkommen.

3. Chemisches Gleichgewicht in homogenen gasförmigen Systemen. Wir betrachten das Gleichgewicht der Reaktion



1) Die Berechnung einer Dampfdruckkurve nach Formel (67) über ein weites Temperaturgebiet wurde erst durch unsere Messungen der spezifischen Wärme ermöglicht; die Dampfdruckkurve des Eises bis zu sehr tiefen Temperaturen findet sich bei Nernst (39).

2) Nernst, Solvay-Kongress 1911, S. 233 (Deutsche Ausgabe, Abhandl. d. Bunsenges.).

Wenn die Konzentrationen der Molekül-gattungen $A_1, A_2 \dots c_1, c_2 \dots$, diejenige der Molekül-gattungen $A_1', A_2' \dots c_1', c_2' \dots$ betragen, so liefert das Gesetz der Massenwirkung

$$(70) \quad \dots \quad K = \frac{c_1^{n_1} c_2^{n_2} \dots}{c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} \dots}$$

und die Gleichung der Reaktionsisochore

$$(71) \quad \dots \quad U = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

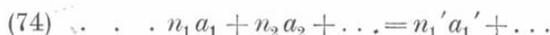
Wenn die Energieänderung der Reaktion durch den Ausdruck

$$(72) \quad \dots \quad U = U_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

gegeben ist, so liefert die Integration

$$(73) \quad \ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 \dots + I$$

Um unser Wärmetheorem anwenden zu können, betrachten wir das betreffende Gleichgewicht bei so tiefen Temperaturen, daß alle reagierenden Molekül-gattungen als Bodenkörper möglich sind; wir können dann die gleiche Reaktion zwischen lauter festen und flüssigen (reinen) Substanzen ins Auge fassen, und zwar wird sie dann nach dem Schema



verlaufen, worin nun also die a -Werte sich auf den festen Zustand beziehen.

Für die Reaktion $a = A$

(Sublimationsprozeß) liefert das Gesetz der Massenwirkung bekanntlich

$$K = \xi,$$

und so finden wir auch auf diesem Wege die Dampfdruckformel (67)

$$\ln \xi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \left(\frac{\alpha_0}{R} - 1\right) \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + \dots + i',$$

wobei also vorausgesetzt ist, daß für die Verdampfungswärme Formel (64) gültig ist.

Für die Affinität A der Reaktion (74) findet man durch eine einfache Rechnung¹

$$(75) \quad \dots \quad A = -RT(\ln K - \sum n \ln \xi),$$

worin $\sum n \ln \xi$ die Summation

$$(76) \quad n_1 \ln \xi_1 + n_2 \ln \xi_2 + \dots - n_1' \ln \xi_1' - n_2' \ln \xi_2' \dots$$

bedeutet.

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

Nun lehrt das Wärmetheorem, daß für eine Reaktion nach dem Schema der Gleichung (74) die Koeffizienten der Glieder T und $T \ln T$ in Gleichung (75) verschwinden müssen; kombinieren wir diese Gleichung mit (73) und (13), so sehen wir sofort, daß das Glied der Reihenentwicklung, welches T als Faktor enthält¹,

$$RT(I - \sum ni')$$

lautet, und so folgt

$$(77) \quad \dots \dots \dots I = \sum ni'.$$

Dieses gewiß merkwürdige Ergebnis besagt folgendes. Die Gleichung (73) enthält auf der rechten Seite außer thermischen Größen nur noch die Integrationskonstante I ; diese ist aber nunmehr auf eine Summe von Integrationskonstanten zurückgeführt, die für jede Molekülgattung ein für allemal bestimmt werden können, und zwar am direktesten aus den Dampfdruckkurven der betreffenden Substanz im flüssigen oder festen Zustande. Gleichzeitig lehren natürlich die obigen Rechnungen, daß die Integrationskonstante i' (und somit auch i) unabhängig von der Natur des Kondensationsproduktes ist, d. h. z. B. für Eis und flüssiges Wasser einen identischen Wert besitzt; die beiden bekannten Wärmesätze sagen bekanntlich hierüber gar nichts aus.

4. Heterogenes Gleichgewicht. Wir wollen nunmehr annehmen, daß an einem homogenen gasförmigen System, für das nach den Entwicklungen des vorigen Abschnitts die Beziehung

$$(78) \quad \ln K = -\frac{U_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + \frac{\gamma}{2R} T^2 + \dots + \sum ni'$$

gilt, eine Molekülgattung als Bodenkörper partizipiert. Dann subtrahieren wir von obiger Gleichung den Ausdruck

$$n \ln \xi = \left(\frac{-\lambda_0}{RT} + \left[\frac{\alpha_0}{R} - 1 \right] \ln T + \frac{\beta_0}{R} T + \frac{\gamma_0}{2R} T^2 + \dots + i' \right) n,$$

der sich auf den betreffenden Bodenkörper bezieht. Dadurch erreichen wir, daß die Gleichgewichtskonstante K in den Wert übergeht, der nach dem Gesetz der chemischen Massenwirkung dem betreffenden heterogenen Gleichgewichte zukommt; aus dem letzten Gliede fällt entsprechend der auf diese Molekülgattung bezügliche i' -Wert heraus und die übrigen Glieder, die lediglich thermische Größen enthalten, gehen analog in diejenigen Werte über, die sich auf das heterogene System beziehen.

1) Die Bedingung, daß auch der Faktor von $T \ln T$ verschwindet, ist durch die Additivität der Atonwärme fester Stoffe bei sehr tiefen Temperaturen erfüllt, liefert also nichts Neues.

Wenn mehrere Molekül-gattungen als Bodenkörper partizipieren, so ist obige Operation entsprechend oft zu wiederholen und so gelangen wir schließlich zu dem einfachen Ergebnis, daß Gleichung (77) auch auf heterogene Systeme, bei denen beliebig viele feste Körper mit einer Gasphase koexistieren, anwendbar ist; die thermischen Größen beziehen sich dann auf die Wärmetönung der betreffenden Reaktion, bei der Bildung der Größe K sind nur diejenigen Molekül-gattungen zu berücksichtigen, die nicht zugleich als Bodenkörper koexistieren, und entsprechend sind auch nur für diese Molekül-gattungen die i' -Werte zu addieren, um die Integrationskonstante I zu erhalten.

Die praktische Anwendung der obigen Formeln verlangt die Kenntnis der spezifischen Wärmen der Gase im Gebiete tiefer Temperaturen; unsere experimentellen Kenntnisse sind hier noch unvollkommen (vgl. Kap. V); im Kap. XIII u. XIV werden wir auf diese Fragen zurückkommen.

Kapitel XI.

Eine thermodynamische Näherungsformel.

1. Allgemeines. Als ich meinē Wärmesatz aufstellte, waren unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der spezifischen Wärmen fester Körper bei tiefen Temperaturen derartig lückenhaft, daß eine unmittelbare Prüfung, wie wir sie an kondensierten Systemen im Kapitel IX durchgeführt haben, ganz unmöglich war; um mich zu vergewissern, ob ich überhaupt auf dem richtigen Wege war, versuchte ich eine wenigstens genäherte Prüfung der Formel

$$(77) \dots\dots\dots I = \sum n i'$$

durchzuführen; fiel diese günstig aus, so war der Wärmesatz dadurch zugleich für chemische Gleichgewichte allgemein bewiesen, denn aus vorstehender Formel läßt sich auch umgekehrt der Satz

$$\lim \frac{dA}{dT} = 0 \text{ (für } T=0 \text{)}$$

für kondensierte Systeme ableiten.

Dabei war ich mir natürlich vollkommen darüber klar, daß es sich hierbei nur um eine angenäherte Prüfung handeln konnte. Wenn aber die aus Formel (77) zu folgernden Regelmäßigkeiten in der Natur sich verwirklicht fanden, so war damit bereits eine große Stütze gewonnen. Man kann wohl, wie mir Herr Kollege Planck einmal mündlich sagte, von einem so allgemeinen Satze, wie der,