

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes**

**Nernst, Walther**

**Halle (Saale), 1918**

Kapitel XIV. Direkte Anwendung des Wärmesatzes auf Gase

welchem das betreffende Gas teilnimmt, den Wert der chemischen Konstante bestimmen; eine Kontrolle besitzen wir insofern, als wir einen positiven Wert von  $\beta\nu$  finden müssen, wenn wir annehmen, daß die Rotationsenergie, wie beim Wasserstoff, nahe nach Einsteins Funktion (S. 49) abfällt. Für zwei- und mehratomige Gase nimmt Gleichung (101) die Form an

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - 2,5R) dT + i,$$

worin  $i$  durch Formel (103) S. 134 gegeben ist. Weitere Messungen über den Abfall der Rotationsenergie bei tiefen Temperaturen wären von höchstem Interesse. Natürlich hat die Behandlung beliebiger Gasgleichgewichte im übrigen genau so zu erfolgen, wie S. 100 auseinandergesetzt, indem für jedes Gasmolekül, das mit der Molekülzahl  $n$  reagiert, in Gleichung (73) der Ausdruck

$$n \left( 2,5 \ln T + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - 2,5R) dT + i \right)$$

mit dem entsprechenden Vorzeichen einzuführen ist.

Die Berechnung einer Anzahl Beispiele durch Frl. Langen, die demnächst erscheinen soll, hat zu dem Ergebnis geführt, daß der Verlust der Rotationsenergie bei  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  in wohl erreichbaren Temperaturen erfolgen muß, während dies bei  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$  nicht der Fall zu sein scheint.

Die chemische Konstante des negativen Elektrohs ist nach Formel (103) berechenbar; die thermische Dissoziation eines Atoms in das positive Ion und das negative Elektron ist also eindeutig bestimmt, wenn wir die Dissoziationswärme kennen. Letztere aber ist in gewissen Fällen durch das Bohrsche Atommodell gegeben, wenn freilich dieser Weg zurzeit auch noch einigermaßen hypothetisch ist.

## Kapitel XIV.

### Direkte Anwendung des Wärmesatzes auf Gase.

**1. Problemstellung.** Um klar zu erfassen, worum es sich in diesem Kapitel noch handeln kann, müssen wir einen Rückblick auf die bisherigen Resultate werfen.

Im Kapitel X haben wir unsern Wärmesatz bereits auf Gleichgewichte, an denen Gase teilnehmen, angewandt, doch war diese Anwendung nur indirekt, indem wir, von kondensierten Systemen

ausgehend, dann weiterhin lediglich mit der klassischen Thermodynamik operierten. Wir erhielten das Resultat, daß auch beliebige Gleichgewichte in gasförmigen Systemen aus thermischen Daten berechenbar sind, wenn für jede Molekülgattung, die nicht zugleich als Bodenkörper teilnimmt, eine Messung eines beliebigen andern Gleichgewichts vorliegt, am einfachsten eine Dampfdruckmessung.

Durch Einführung des Begriffs der „chemischen Konstante“ erhielt dies Ergebnis eine einfache und anschauliche Formulierung.

Im vorstehenden Kapitel haben wir gesehen, daß für einatomige Gase und auch für mehratomige Gase, wenn sie durch Abkühlung in den „thermisch einatomigen“ Zustand gebracht sind, die chemische Konstante nach der Formel

$$(125) \quad C = -1,608 + 1,5 \log M$$

berechenbar ist; das Molekulargewicht  $M$  ist bekanntlich durch eine einfache Dichtebestimmung zu finden.

Dabei wird allerdings vorausgesetzt, daß sich bezüglich der Molekulärwärme alle Gase wie Wasserstoff verhalten; da aber (Kapitel V) ein derartiges Verhalten, wie es Wasserstoff tatsächlich aufweist, theoretisch vorhergesehen und am ersten untersuchten Beispiel auch gefunden wurde, so wird man die Allgemeingültigkeit dieses Verhaltens für alle Gase wohl kaum in Zweifel ziehen können.

Damit ist prinzipiell die Frage der theoretischen Berechnung von Gasgleichgewichten allerdings erledigt, unter der weiteren Voraussetzung natürlich, daß die Formel (125) ebenfalls allgemeine Gültigkeit besitzt; aber auch hieran werden wir, nach allem, was wir gegenwärtig wissen, kaum zweifeln dürfen.

Die in Rede stehende Berechnung verlangt zu ihrer Durchführung die Kenntnis

1. aller in Betracht kommenden thermischen Daten (Verbindungswärmen, spezifischen Wärmen);
2. der Dampfdichten der betreffenden Gase zur Ermittlung von  $M$ .

Obwohl das Molekulargewicht praktisch immer bekannt sein wird, so erkennen wir doch in dem Hinzutreten der zweiten Bedingung einen Hinweis darauf, daß unser Wärmesatz noch nicht bis zur äußersten Konsequenz durchgeführt wurde.

Tatsächlich haben wir auch im vorhergehenden Kapitel den Wärmesatz immer nur auf kondensierte Systeme, nicht auf das Gas selber angewandt; wir können uns sogar sofort davon überzeugen, daß er strenggenommen bei der bisherigen Betrachtungsweise für gasförmige Systeme nicht gilt.

Betrachten wir die Ausdehnung eines Gases vom Volum  $v_1$  auf das Volum  $v_2$ , so wird bei unbeschränkter Gültigkeit der Gasgesetze für alle Temperaturen

$$(126) \quad A = RT \ln \frac{v_2}{v_1}, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v_2}{v_1} \text{ (für } T = 0),$$

d. h.  $\frac{dA}{dT}$  konvergiert für diesen Vorgang in der Nähe des absoluten Nullpunkts nicht gegen Null, wie es unser Wärmesatz verlangt.

Betrachten wir ein Gleichgewicht, an dem Gase teilnehmen, z. B. ein solches in einem homogenen gasförmigen System, so wird (vgl. S. 154)

$$(127) \quad A = -RT \ln K = U_0 - \sum n T \cdot 2,5 R \ln T \\ - \sum n T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_p - 2,5 R) dT - RT \sum n i$$

und bei tiefen Temperaturen

$$(128) \quad \frac{dA}{dT} = -\sum n \cdot 2,5 R \ln T - \sum n 2,5 R - \sum n i R.$$

In Gleichung (127) bedeutet also  $U_0$  die Wärmeentwicklung der Reaktion beim absoluten Nullpunkt,  $E$  den Energieinhalt jedes einzelnen Gases; die Summation ist vorzunehmen, wie S. 103 beschrieben. Der Ausdruck in Formel (128) ist aber für  $T=0$  keineswegs gleich Null, d. h. unser Wärmesatz gilt hiernach bei seiner direkten Anwendung auf Gase auch in diesem Falle nicht. Dies kann aber natürlich nicht überraschen, weil wir bisher stets die Anwendbarkeit der Gasgesetze bis zu den tiefsten Temperaturen vorausgesetzt haben, also damit im Sinne von Gleichung (126) die Anwendbarkeit unseres Wärmesatzes ausschließen.

Soweit wir die wichtigeren praktischen Anwendungen des Wärmesatzes ins Auge fassen, sind diese Betrachtungen von geringer Bedeutung; Gleichung (127) enthält ja die vollständige Lösung der Frage, wie Gasgleichgewichte thermodynamisch zu berechnen sind (vgl. auch S. 153).

Anders aber liegt die Sache, wenn wir uns nach der Allgemeingültigkeit des Wärmesatzes fragen; dann bleibt es in prinzipieller (nicht in praktischer) Hinsicht unbefriedigend, wenn er auf Gase nicht unmittelbare Anwendung finden sollte. Diese Frage aber spitzt sich einfach darauf zu:

Bleibt Gleichung (126) bis zu den tiefsten Temperaturen gültig?

Wir haben bereits in Kapitel V gesehen, daß dies nicht der Fall sein kann, wenn wir die Forderungen der Quantentheorie als allgemein gültig ansehen und daß auch schon direkte Beobachtungen am Helium (S. 60) vorliegen, die ein abnormes Verhalten der Gase bei sehr tiefen Temperaturen andeuten; offenbar liegt hier der Schlüssel zum tieferen Verständnis. Der Theorie der „Gasentartung“, mit der, wenn auch über Einzelheiten noch abweichend, so doch im Prinzip übereinstimmend, in den letzten Jahren sich eine Anzahl hervorragender Theoretiker, wie Tetrode, Sackur, Keesom, Sommerfeld, Planck, beschäftigt haben, wollen wir nunmehr näher treten; ich gebe diejenige Darstellung, die ich selber entwickelt habe, weil sie, soweit ich sehe, die einzige ist, die nirgends in ihren Konsequenzen mit der Erfahrung kollidiert.

**2. Allgemeine Theorie der Gasentartung. Grundannahmen** (vgl. Nernst 95a). Die nachfolgenden Betrachtungen dürften, weil sie sich, wie ich denke, auf allseitig sicherer Basis bewegen, sozusagen als Prolegomena für jede künftige spezielle Theorie der Gasentartung anzusehen sein.

Wir machen nämlich zunächst nur folgende beiden Grundannahmen:

1. Jedes Gas, das wir bei konstantem Volumen unter Ausschluß von Kondensation abkühlen, gelangt schließlich in einen Zustand von verschwindend kleiner Wärmekapazität.

2. Der Abfall der spezifischen Wärme einer gegebenen Gasmasse erfolgt um so früher, je größer ihre Dichte ist. —

Fig. 20 gibt uns das Verhalten eines Mols eines beliebigen, sei es einatomigen, sei es durch Abkühlung seiner Rotationsenergie beraubten Gases vom Volumen  $v$  an; es ist

$$v_1 > v_2.$$

Die obigen beiden Grundannahmen sind in den Arbeiten aller Theoretiker enthalten, die sich bisher mit dieser Frage beschäftigt haben; aber auch in experimenteller Hinsicht haben sie eine wichtige experimentelle Stütze in dem Befunde von Eucken (S. 60) erhalten, wonach die Molekularwärme von Helium um so stärker unter den Wert  $\frac{3}{2}R$  zu sinken beginnt, je größer seine Dichte ist. Ferner sei an die interessanten Ausführungen von Pólanyi<sup>1)</sup> erinnert, der ebenfalls durch theoretische Betrachtungen zu dem Ergebnis gelangt,

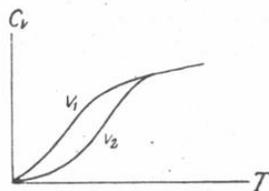


Fig. 20.

1) Verh. Deutsch. phys. Ges. 15. 157 (1913).

daß durch hinreichend starken Druck alle Körper in einen Zustand gelangen müssen, woselbst ihr Energiegehalt verschwindend klein wird; auf Gase oberhalb des kritischen Punktes angewandt, besagt dies, daß sie im Zustande äußerst starker Kompression sich thermodynamisch ähnlich wie feste Körper beim absoluten Nullpunkt verhalten müssen.

Unter diesen Umständen kann man obige Grundannahmen, wenn auch noch nicht als sichere experimentelle Tatsachen, so doch mindestens als überaus wahrscheinliche Arbeitshypothesen hinstellen.

Wenn aber bei tiefen Temperaturen die Wärmekapazität verschwindet, so wird man die Anwendbarkeit des Wärmesatzes ebenfalls als sicher ansehen müssen; unter anderem sind dann auch die früher (Kap. VII) angestellten Betrachtungen über die Unmöglichkeit, den absoluten Nullpunkt zu erreichen, auf den vorliegenden Fall zu übertragen. So gelangen wir mit Notwendigkeit zu der dritten Grundannahme:

3. Für jede physikalische oder chemische Veränderung, die mit einer maximalen Arbeitsleistung  $A$  verknüpft ist, gilt auch bei Gasen endlicher Dichte das Gesetz

$$(129) \quad \dots \quad \lim \frac{dA}{dT} = 0 \quad (\text{für } T=0).$$

**3. Anwendung der klassischen Thermodynamik.** Wir betrachten folgenden Kreisprozeß: Wir erwärmen ein Gas vom absoluten Nullpunkt und vom Volumen  $v_1$  auf eine so hohe Temperatur  $T'$ , daß der Normalwert der spezifischen Wärme  $\frac{3}{2}R$  erreicht wird, wozu es der Energiezufuhr  $\int_0^{T'} C_{v_1} dT$  bedarf; bei der Temperatur  $T'$  bringen wir das nunmehr im idealen Zustande befindliche Gas auf das Volumen  $v_2$ ; hiermit ist bekanntlich keine Energieänderung verknüpft. Es wird sodann das Gas beim Volumen  $v_2$  bis zum absoluten Nullpunkte abgekühlt, wobei die Energieabgabe  $\int_0^{T'} C_{v_2} dT$  erfolgt. Schließlich wird beim absoluten Nullpunkt das Gas vom Volumen  $v_2$  auf das Volumen  $v_1$  gebracht, womit die Wärmeentwicklung  $U_1^0 - U_2^0$  verknüpft sei. Der erste Wärmesatz liefert uns

$$-\int_0^{T'} C_{v_1} dT + \int_0^{T'} C_{v_2} dT + U_1^0 - U_2^0 = 0.$$

Nach dem zweiten Wärmesatze sind beim absoluten Nullpunkte die Änderungen der gesamten und der freien Energie gleich; wir können daher setzen:

$$A_2^0 - A_1^0 = U_2^0 - U_1^0 \quad (T = 0),$$

oder

$$(130) \quad . \quad . \quad . \quad A_2^0 - A_1^0 = \int_0^{T'} (C_{v_2} - C_{v_1}) dT.$$

Da bei allen Temperaturen  $C_{v_1} > C_{v_2}$  ist, so kommen wir zu dem merkwürdigen Resultate, daß ein Gas auch bei den tiefsten Temperaturen bei seiner Ausdehnung Arbeit leisten muß. Bezeichnen wir mit  $p$  den Druck des Gases beim absoluten Nullpunkt und beim Volumen  $v$ , so gilt natürlich auch:

$$(131) \quad . \quad . \quad . \quad A_2^0 - A_1^0 = \int_{v_1}^{v_2} p dv.$$

**4. Anwendung des neuen Wärmesatzes.** Der neue Wärmesatz liefert

$$(132) \quad . \quad . \quad . \quad \lim \left( \frac{dp}{dT} \right)_v = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Daraus folgt dann zugleich, daß die Gase bei sehr tiefen Temperaturen und bei konstantem Druck ein von der Temperatur unabhängiges Volumen besitzen.

Die Ausnahmestellung, die wir bisher den Gasen, was die Anwendung des Wärmesatzes anlangt, einräumen mußten, ist nun verschwunden; genau, wie wir es im Kapitel IX für kondensierte Systeme getan haben, dürfen wir nunmehr mit den Gasen rechnen. Freilich stört der Unterschied, daß wir zwar für viele feste Körper, zunächst aber noch für kein einziges Gas den Verlauf der Molekularwärme  $C_v$  bei sehr tiefen Temperaturen kennen. Aber vielleicht füllt diese Lücke bereits die w. u. zu besprechende spezielle Theorie der Gasentartung aus.

In jedem Falle aber wird es interessant sein, sich davon zu überzeugen, wie die Rechnung bei Gasen zu führen ist; als wichtigstes derartige Beispiel wählen wir die Dampfdruckkurve.

Der leichteren Übersicht willen betrachten wir wiederum zweckmäßig so tiefe Temperaturen, daß wir die spezifische Wärme des kondensierten Stoffes als verschwindend klein ansehen können. Eine Beschränkung bedeutet dies nicht, weil nötigenfalls letztere leicht in Rechnung gesetzt werden kann. Wir nehmen ferner an, daß das Volumen des gesättigten Dampfes groß gegen das des Kondensats ist, was natürlich bei tiefen Temperaturen vollkommen statthaft ist. Dann haben wir nach dem zweiten Wärmesatz für den Dampfdruck die bereits oft benutzte Formel:

$$(101) \quad \dots \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T + i$$

und es gilt ferner beim Sättigungspunkt für die mit der Kondensation verbundene maximale Arbeit  $A'$ :

$$(133) \quad \dots \quad A' = -pv = -RT'.$$

Wir wenden nun auf die Bildung eines Mols des festen Körpers den neuen Wärmesatz an. Bezeichnen wir mit  $\lambda_0$  die Wärmeentwicklung bei der Kondensation des Mols eines sehr verdünnten Gases, bezogen auf den absoluten Nullpunkt, so beträgt die betreffende Größe für das Volum  $v$  [vgl. Gleichung (130)]:

$$\lambda_{0,v} = \lambda_0 - \int_0^{T'} (C_v - \frac{3}{2}R) dT$$

und die Temperaturabhängigkeit ergibt sich zu

$$\lambda_v = \lambda_{0,v} + \int_0^T C_v dT.$$

Damit ist auch der Verlauf von  $A$  eindeutig bestimmt, und zwar ist für jedes  $v$  nicht nur der Gleichgewichtspunkt  $A'$ , sondern für alle Temperaturen ist  $A$  festgelegt. Wir gelangen also ohne weiteres zu einer viel allgemeineren Behandlung des Problems, als sie durch Formel (101) gegeben ist, ganz abgesehen davon, daß die Integrationskonstante  $i$ , genau wie bei kondensierten Systemen, als solche verschwindet.<sup>1)</sup>

Unser Wärmesatz liefert nämlich für  $A$  sofort

$$A = -T \int \frac{\lambda_v}{T^2} dT;$$

der Temperaturpunkt  $T'$ , woselbst fester Stoff und Gas miteinander im Gleichgewicht sind, ergibt sich aus der Bedingung:

$$A = A'$$

oder mit Benutzung von (133)

$$(134) \quad \dots \quad \int \frac{\lambda_v}{T^2} dT = R.$$

Am anschaulichsten werden die Verhältnisse wiederum durch eine graphische Darstellung; in der Fig. 21 sind die  $\lambda$ -Kurven für zwei Volumina dargestellt, wobei wiederum  $v_1 > v_2$  gesetzt ist. Durch den Verlauf der beiden  $\lambda$ -Kurven sind die entsprechenden  $A$ -Kurven nach dem Wärmesatz ebenfalls eindeutig festgelegt; ihr Schnitt-

1) Vgl. hierzu auch Tetrode, Physik. Zeitschr. **14**. 212 (1913).

punkt mit der gestrichelt gezeichneten  $A'$ -Kurve gibt die Temperatur an, bei welcher Dampf vom Volumen  $v$  gerade gesättigt ist. Da dieser Schnittpunkt im Gebiete der Gültigkeit der gewöhnlichen Gasgesetze liegt (vgl. w. u.), so läßt sich der Dampfdruck  $p$  aus  $v$  nach

$$pv = RT$$

berechnen.

Wir erkennen also, daß tatsächlich die Dampfdruckkurve lediglich aus thermischen Daten abzuleiten ist.

Zur näheren Erläuterung seien noch folgende Bemerkungen gemacht:

1. Das Diagramm Fig. 21 entspricht vollkommen demjenigen z. B. über den Schmelzprozeß Fig. 13 S. 84; oben ist die  $U$ -Kurve, während die  $A$ -Kurve nach unten abbiegt; das Gleichgewicht liegt allgemein bei

$$-A' = p(v - v').$$

Während aber beim Schmelzpunkt  $A'$  praktisch verschwindend klein wird (S. 84), ist dies beim Gleichgewicht zwischen Dampf und Kon-

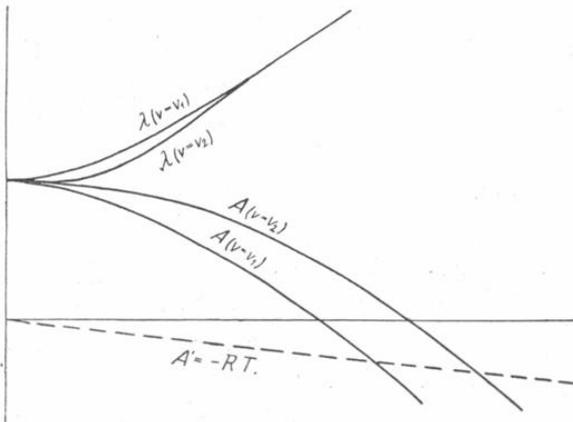


Fig. 21.

densat nicht mehr der Fall. Übrigens ist strenggenommen  $\lambda_{0,v}$  für den größeren  $v_1$ -Wert etwas kleiner, als für den kleineren  $v_2$ -Wert; in Fig. 21 ist dieser praktisch ganz belanglose Unterschied nicht zum Ausdruck gebracht.

2. Daß für den gesättigten Dampf, wie oben angenommen, auch bei den tiefsten Temperaturen die Gasgesetze gültig bleiben, erklärt sich daraus, daß er mit abnehmender Temperatur außerordentlich stark verdünnter wird und sich so der Entartung dauernd entzieht; auf dies wichtige Verhalten werden wir bei der Besprechung der speziellen Theorie noch eingehen.

3. Wenn die Integrationskonstante  $i$  verschwunden ist, so ist das so zu deuten, daß zwar Formel (101) wegen der Bemerkung 2 vollkommen exakt bis zu den tiefsten Temperaturen bestehen bleibt, daß aber durch Ausführung der Integrationen

$$E = \int_0^T C_v dT, \quad A = \lambda_{0,v} - T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT$$

bei höheren Temperaturen und zwar stets bereits vor dem Schnittpunkt mit der  $A'$ -Linie eine additive Konstante herauskommt, die mit  $i$  natürlich identisch sein und ferner zur Formel (103) führen muß.

Letztere Bedingung weist jeder speziellen Theorie der Gasentartung bereits ganz bestimmte Wege.

**5. Das physikalische Verhalten der Gase bei tiefen Temperaturen.** Nach den obigen Betrachtungen muß sich jedes Gas, wenn man es unter Ausschluß von Kondensation bei konstantem Volum stark abkühlt, in einen Zustand überführen lassen, in welchem es eine große Ähnlichkeit mit dem amorphen Zustande erhält; ähnlich wie starke Abkühlung wirkt starke Kompression bei konstanter Temperatur.

Eine experimentelle Stütze findet diese Auffassung vielleicht durch die Ergebnisse der seismischen Forschung der letzten Jahre; man ist hier bekanntlich zu dem Resultat gelangt, daß durch das Innere der Erde sich Transversalschwingungen fortpflanzen können. Da nun das Erdinnere bei seiner gewaltigen Temperatur nur Gase oberhalb der kritischen Temperatur (hauptsächlich wohl Eisendampf) enthalten wird, so müßte man hiernach in der Tat Gasen die Möglichkeit zuschreiben, bei ungeheuer starker Kompression gewisse Eigenschaften fester Körper anzunehmen.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, wie sich ein verdünntes Gas nach den obigen Entwicklungen verhalten wird, das wir bei konstant erhaltener, äußerst tiefer Temperatur komprimieren, und zwar wollen wir uns vorstellen, daß das Gas durch diese Kompression kontinuierlich in den flüssigen Zustand gelangt, der hier bekanntlich mit dem amorphen (glasartigen) identisch ist. Zunächst wird, gerade als ob Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen beständen, bei der Kompression Arbeit geleistet werden müssen; dann aber, bei hinreichend starker Kompression, müssen äußerst starke Anziehungskräfte auftreten, welche die im Vergleich zu der obigen Kompressionsarbeit sehr große Kondensationswärme bedingen; schließlich, wenn der Körper in den amorphen Zustand der gewöhn-

lichen Art übergeführt ist, widersetzt er sich einer weiteren Kompression, d. h. es treten hier wiederum sehr starke Abstoßungskräfte auf. Dahingestellt bleiben muß natürlich, welcher Natur die erwähnten Kraftäußerungen sind und ob es sich hier überhaupt um Zentralkräfte im Sinne der Physik handelt; ich möchte daher diese Kräfte auch hier nur als ein mnemotechnisches Hilfsmittel eingeführt haben; sicher aber ist, daß die gewöhnliche Wärmebewegung hier keine Rolle spielt.

**6. Eine spezielle Theorie der Gasentartung.** Eine solche Theorie ist nur durch molekulartheoretische Betrachtungen zu gewinnen und wir verlassen daher durch Eingehen darauf unser eigentliches Thema. Aber auf der andern Seite ist die in diesem Kapitel behandelte Frage von so großer prinzipieller Bedeutung, daß jede weitere Stütze und Ausbildung unserer Auffassung der Gasentartung auch vom rein thermodynamischen Standpunkte aus höchstes Interesse verdient.

Derartige Theorien sind von Tetrode<sup>1)</sup>, Sommerfeld<sup>2</sup> und Keesom<sup>3)</sup> entwickelt worden, und zwar sämtlich unter der Annahme, daß sich bei tiefen Temperaturen ein Gas ähnlich wie ein fester Körper verhält, und daß daher im wesentlichen Debyes bekannte Theorie der spezifischen Wärme darauf anwendbar wird.<sup>4</sup>

Tetrode, der hier in höchst origineller Weise voranging, bemerkt dazu jedoch ausdrücklich, daß die Anwendung der Debyeschen Methode auf Gase und Flüssigkeiten als viel weniger sicher zu betrachten sei, als auf feste Körper, und ist daher geneigt, derartigen Betrachtungen einen mehr qualitativen Charakter zuzuschreiben.

Ich persönlich habe in dieser Behandlungsweise einen anschaulichen physikalischen Kern nie erblicken können; woher sollen bei tiefen Temperaturen die Kräfte kommen, die auch bei äußerst verdünnten Gasen letzteren die Eigenschaften fester Körper verleihen?

Daß in der Tat in quantitativer Hinsicht diese Auffassung nicht befriedigt, können wir übrigens leicht feststellen; es finden

---

1) Physik. Zeitschr. **14**, 212 (1913).

2) Göttinger Vorträge, S. 134 (Leipzig 1914, bei Teubner).

3) Physik. Zeitschr. **15**. 695 (1914).

4) Planck gelangt bei einem interessanten Versuch, die Theorie der Gasentartung unter der Annahme zu entwickeln, daß die Zusammenstöße der Atome gemäß den Gesetzen der gewöhnlichen Mechanik erfolgen, zu offenbar unmöglichen Resultaten; vgl. Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1916 S. 665.

nämlich Tetrode  $C_0 = -2,35$ , Sommerfeld  $C_0 = -3,25$  und Keesom, der einige der vorhandenen Unstimmigkeiten durch Einführung der Nullpunktenergie zu verbessern sich bemüht hat,  $C_0 = -2,4$ ; alle diese Werte sind aber mit der Tabelle (S. 151) unvereinbar.

Eine wesentlich verschiedene Auffassung der Natur der Gasentartung habe ich kürzlich (108) entwickelt; hiernach verwandelt sich bei tiefen Temperaturen unter dem Einfluß der Nullpunktstrahlung des Äthers die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle immer mehr in eine kreisende Bewegung, dergestalt, daß beim Nullpunkt selber die Gasmoleküle um gleichmäßig im Raume verteilte Gleichgewichtslagen mit konstanter Geschwindigkeit rotieren.

Die eben erwähnte spezielle Theorie der Gasentartung habe ich seinerzeit ausdrücklich als provisorisch bezeichnet; aber da es den Anschein hat, daß sie der Wirklichkeit wenigstens nahe kommt, so möchte ich die Formeln, zu denen sie führt, hier kurz mitteilen und in einigen Punkten erweitern.

Im Volumen  $V$  befinden sich  $N$  Moleküle ( $= 1$  Mol); das jedem einzelnen Molekül zur Verfügung stehende Volum beträgt dann

$$(135) \quad \dots \quad v = \frac{V}{N};$$

für den Radius  $r$  des Kreises, auf welchem es mit der Tourenzahl  $\nu$  rotiert, fand ich durch eine einfache (freilich nicht beweiskräftige) Betrachtung

$$(136) \quad \dots \quad r^2 = \frac{3}{\pi} v^{2/3}$$

und für die Tourenzahl

$$(137) \quad \dots \quad \nu = \frac{h}{4\pi m v^{2/3}}.$$

Der Energieinhalt des Gases folgt aus den in oben erwähnter Arbeit mitgeteilten Voraussetzungen zu

$$(138) \quad \dots \quad E = \frac{3}{2} N \frac{\frac{h^2}{4\pi m v^{2/3}}}{\frac{h^2}{e^{4\pi m v^{2/3} k T}} - 1}}.$$

Die Sicherheit dieser Gleichung ist natürlich davon abhängig, ob wir das Modell eines entarteten Gases richtig geraten haben. Übrigens würde ein anderes Modell nur zu einem veränderten, und zwar nicht sehr wesentlich veränderten Faktor an Stelle von  $4\pi$  führen.

Im übrigen enthält jede derartige Gleichung die vollkommene Theorie des Gaszustandes, wie bereits Tetrode (l. c.) und Keesom (l. c.) gezeigt haben; nur zeichnet sich unsere Gleichung durch Einfachheit aus. — Eine direkte experimentelle Prüfung der Gleichung (138) wird kaum möglich sein, weil für verdünnte Gase, worauf sie sich allein bezieht, der Abfall der spezifischen Wärme unter den Normalwert bei viel zu tiefen Temperaturen liegt. Aber indirekt ergibt sich eine wichtige Anwendung.

Wir können nämlich nunmehr, und zwar ohne jede Vernachlässigung, den Dampfdruck eines beliebigen Systems hinschreiben, welches ein einatomiges Gas abgibt.  $A_0$  sei die Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn beim absoluten Nullpunkt das unendlich verdünnte Gas sich kondensiert; betrachten wir seine Kondensation aus dem endlichen Volumen  $V$ , so gilt dann:

$$(139) \quad U_0 = \lambda_0 + \frac{3}{2} N h \nu = \lambda_0 + \frac{3}{2} N \frac{h^2}{4 \pi m v^{2/3}}.$$

Bei der Temperatur  $T$  wird diese Größe:

$$(140) \quad U = \lambda_0 + \frac{3}{2} N \frac{h^2}{4 \pi m v^{2/3}} + E,$$

worin  $E$  den Energieinhalt des Gases (beim konstanten Volumen  $V$ ) bedeutet. Den Energieinhalt des Kondensats setzen wir, um unsere Formeln nicht unnötig zu komplizieren, wieder verschwindend klein an.

Mit Benutzung des neuen Wärmesatzes folgen nunmehr sofort die beiden Gleichungen

$$(141) \quad U = U_0 + E;$$

$$(142) \quad A = U_0 - T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT.$$

Da  $U_0$  (Gleichung 139) und  $E$  (Gleichung 138) bekannt sind, so sind die beiden Kurvenscharen  $U$  (bez.  $\lambda$ ) und  $A$  der Fig. 21 S. 161 vollständig bestimmt.

Das Gleichgewicht des gesättigten Dampfes ist gegeben durch die Gleichung:

$$(143) \quad A' = -pV.$$

Da aus Gleichung (143)  $p$  eindeutig durch  $V$  und  $T$  bestimmt werden kann, so liefert (142) eindeutig die Dampfdruckkurve vom absoluten Nullpunkt an. Der letzte Term der Gleichung (142) trägt, wie leicht mit Hilfe von (138) zu finden:

$$\frac{3}{2} R T \ln \left( e^{\frac{h^2}{4 \pi m v^{2/3} k T}} - 1 \right) - \frac{3}{2} N \frac{h^2}{4 \pi m v^{2/3}}.$$

Nun gelten erfahrungsgemäß für gesättigte Dämpfe bei hinreichend niedrigem Druck, also hinreichend niedriger Temperatur, die Gasgesetze; wir dürfen daher setzen:

$$A' = -RT.$$

So folgt aus Gleichung (142) schließlich nach einigen einfachen Umformungen, indem wir zugleich das bisher konstante Volumen

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

setzen:

$$(144) \quad \ln p = -\frac{\lambda_0 + \frac{3}{4}N\frac{h^2}{4\pi m v^{2/3}}}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{(4\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{eh^3}.$$

In vorstehender Gleichung bedeutet  $e$  die Basis der natürlichen Logarithmen.

Vergleichen wir dieselbe mit der Dampfdruckformel (101) S. 135

$$(101) \quad \dots \quad \ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + 2,5 \ln T + i,$$

so erkennen wir sofort die Identität beider Formeln, nur daß in (144) anstatt  $\lambda_0$  der Ausdruck  $\lambda_0 + \frac{3}{4}N\frac{h^2}{4\pi m v^{2/3}}$  steht. Das zweite Glied des letzteren ist jedoch nur ein minimales Korrektionsglied und verschwindet völlig bei großen Werten von  $v = \frac{V}{N}$ , d. h. bei tiefen Temperaturen, so daß also tatsächlich für tiefe Temperaturen die Gleichungen (144) und (101) völlig identisch werden.

Es wird nützlich sein, durch Berechnung eines Zahlenbeispiels uns von der Richtigkeit des eben Gesagten zu überzeugen, zumal eine solche Rechnung uns zugleich einen Überblick über die Abweichung von den Gasgesetzen infolge Entartung verschaffen wird.

Betrachten wir ein Gas vom Atomgewicht 1, so wird

$$v = \frac{hN^{2/3}}{4\pi m V^{2/3}} = 0,2915 \cdot 10^{10}, \quad \beta v = 0,1417^0;$$

darin ist für  $V$  das sogenannte Normalvolum eines Mols, d. h. 22412 ccm, eingesetzt. Das zweite Glied auf der rechten Seite der Gleichung (140) beträgt unter den gleichen Umständen

$$\frac{3}{4}Nhv = 0,422 \text{ g-cal.}$$

Für Wasserstoffgas (Atomgewicht = 2) beträgt also der in Rede stehende Ausdruck

$$\frac{3}{4}N\frac{h^2}{4\pi m v^{2/3}} = \frac{3}{4}Nhv = 0,105 \text{ g-cal,}$$

ein Wert, der in der Tat im Vergleich zu  $\lambda_0$  (ca. 250 cal.) sehr gering ist. Zudem bezieht er sich auf einen Dampfdruck von ca.  $1/14$  Atm. und wird bei kleineren Drucken, d. h. tieferen Temperaturen, sehr rasch völlig verschwindend klein.

Für die Integrationskonstante  $i$  finden wir, auf einem völlig andern Wege, als im vorigen Kapitel S. 141,

$$(145) \quad i = \ln \frac{(4\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{eh^3} \text{ anstatt } \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}.$$

Beide Ausdrücke sind nahe identisch, indem sie sich nur ein wenig im Zahlenfaktor unterscheiden; es ist nämlich

$$\log \frac{(4\pi)^{3/2}}{e} = 1,215 \text{ und } \log (2\pi)^{3/2} = 1,197,$$

ein für die bisherige Meßgenauigkeit verschwindender Unterschied (vgl. S. 151).

Wahrscheinlich wird der von Sackur, Tetrode und Stern gefundene Zahlenfaktor der richtigere sein; aber trotzdem bedeutet unsere Ableitung der Integrationskonstante  $i$ , auch wenn sie nur annähernd zutreffen sollte, insofern einen Fortschritt, als sie uns für die Kondensation einer Gasmasse den ganzen Verlauf von  $U$  und  $A$  liefert und, wie Gleichung (142) lehrt, die Entstehung von  $i$  aus dem Verhalten des Energieinhalts bez. der spezifischen Wärme des Gases vor Augen führt.

**7. Zustandsgleichung idealer Gase bei sehr tiefen Temperaturen.** Bezeichnen wir, wie wir es immer getan haben, den negativen Energieinhalt des Systems mit  $U$ , so gilt beim absoluten Nullpunkt im Sinne der Formeln des vorigen Abschnitts

$$-U_0 = \frac{3}{2} N h \nu$$

und allgemein

$$(146) \quad \dots \quad -U = \frac{3}{2} N h \nu + E,$$

worin  $\nu$  durch Formel (137) und  $E$  durch Formel (138) bestimmt ist. Unser Wärmesatz liefert

$$(146a) \quad \dots \quad -A = \frac{3}{2} N h \nu - T \int_0^T \frac{E}{T^2} dT$$

und mit Benutzung der Gleichung (53) S. 78 folgt sofort

$$(146b) \quad \dots \quad -A = \frac{3}{2} R T \ln \left( e^{\frac{\beta \nu}{T}} - 1 \right).$$

Nun ist (bei konstanter Temperatur)

$$p dV = dA$$

oder

$$(147) \dots \dots \dots p = \frac{\partial A}{\partial V}.$$

Differenzieren wir daher Gleichung (146b) partiell nach  $V$ , so folgt

$$p = -\frac{3}{2} R \frac{\beta e^{\frac{\beta v}{T}}}{e^{\frac{\beta v}{T}} - 1} \frac{\partial v}{\partial V}$$

und mit Benutzung der Gleichung

$$(147 a) \dots \dots \dots v = \frac{h N^{3/2}}{4 \pi m V^{2/3}}$$

ergibt sich schließlich nach einigen einfachen Umformungen

$$(148) \dots \dots \dots p = \frac{R}{V} \frac{\beta v}{1 - e^{-\frac{\beta v}{T}}}$$

Wenn unsere Theorie streng richtig ist, so besitzt die Gleichung (148) offenbar fundamentalen Charakter, denn sie hätte an die Stelle der bisher allgemein angenommenen Zustandsgleichung für ideale Gase

$$(149) \dots \dots \dots pV = RT$$

zu treten; in der Tat geht Gleichung (148) ja auch sowohl für große Werte von  $T$  wie für große Werte von  $V$  in Gleichung (149) über.

Aber auch wenn unsere Formeln nur in erster Annäherung das Phänomen der Entartung der Gase beschreiben, so kann Gleichung (148) wenigstens zur vorläufigen Orientierung dienen.

Für Temperaturgebiete, in denen  $T$  groß gegen  $\beta v$  ist, gilt

$$pV = \frac{RT}{1 - \frac{\beta v}{1 \cdot 2 T} + \frac{(\beta v)^2}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot T^2} - \dots}$$

oder noch weiter vereinfacht

$$(150) \dots \dots \dots pV = RT \left( 1 + \frac{\beta v}{2T} \right).$$

Für ein Gas vom Atomgewicht 1 und für das Normalvolum eines Mols fanden wir oben

$$\beta v = 0,1417^{\circ};$$

für Wasserstoffgas, das sich bei der Temperatur des schmelzenden Eis unter dem Druck einer Atmosphäre befindet, gilt also für beliebige Temperaturen, aber konstantes Volum, die Zustandsgleichung

$$(151) \dots \dots \dots pV = RT \left( 1 + \frac{0,0354}{T} \right).$$

Handelt es sich nicht um das Normalvolum eines Mols (22412 ccm), sondern um das Volum  $V$ , so ist das Korrektionsglied in Gleichung (151) mit  $\left(\frac{22410}{V}\right)^{2/3}$  zu multiplizieren; führen wir schließlich mit Hilfe von (149)  $p$  anstatt  $V$  ein, was erlaubt ist, solange es sich um ein kleines Korrektionsglied handelt, so nimmt Gleichung (151) die Form an

$$(152) \quad . . . \quad pV = RT \left( 1 + \frac{A}{M} \frac{p^{2/3}}{T^{5/3}} \right),$$

worin  $A$  von der Natur des Gases unabhängig und durch die Gleichungen (147a) und (150) bestimmt ist.

Bekanntlich gilt für schwach komprimierte Gase mit guter Annäherung die Zustandsgleichung von Daniel Berthelot<sup>1</sup>, die eine Modifikation der Gleichung von van der Waals bildet:

$$(153) \quad pV = RT \left( 1 + \pi \frac{9}{128} \tau (1 - 6\tau^2) \right); \quad \tau = \frac{\vartheta_0}{T}, \quad \pi = \frac{p}{\pi_0}$$

( $\vartheta_0$  = krit. Temperatur,  $\pi_0$  = krit. Druck), und zwar stimmt diese Gleichung auch, wie schon Berthelot zeigte, wenigstens erheblich oberhalb der kritischen Temperatur, auch für Wasserstoff. Nun sind, sowohl was den Einfluß des Druckes, wie was den Einfluß der Temperatur anlangt, die Formeln (152) und 153) recht verschiedenartig gebaut; außerdem tragen sie sehr verschiedenartigen Einflüssen Rechnung, wie schon daraus hervorgeht, daß die infolge der Entartungserscheinungen an den Gasgesetzen anzubringenden Korrekturen dem Molekulargewicht umgekehrt proportional sind, während die van der Waalsschen Einflüsse bekanntlich die deutliche Tendenz zeigen, mit dem Molekulargewicht des Gases stärker zu werden.

Wenn also (wenigstens weit oberhalb der kritischen Temperatur) Gleichung (153) gut zutrifft, so müssen wir offenbar schließen, daß die von der Entartung herrührende Korrektur klein ist im Vergleich zu der durch Gleichung (153) bestimmten Korrektur und daß jede Theorie zu verwerfen ist, bei der diese Bedingung nicht erfüllt ist.

Von allen uns zurzeit zugänglichen Gasen muß Wasserstoff die Entartungserscheinungen am stärksten zeigen, ein Versagen der (übrigens rein empirischen) Formel (153) wäre hier am ersten zu erwarten; da dies, wie oben bemerkt, nicht oder doch nur undeutlich eintritt<sup>2</sup>, so dürfen wir mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit schließen,

1) Vgl. darüber Theor. Chem. S. 241 ff.

2) Vgl. D. Berthelot, Sur les thermomètres à gaz. Paris 1903 bei Gauthier-Villars.

daß jede Entartungstheorie widerlegt ist, die (erheblich oberhalb der kritischen Temperatur) zu mit der Beobachtung kommensurablen Korrektionsgliedern führt.

Die Abweichung des Wasserstoffs vom idealen Gaszustand unter Normalbedingungen beträgt 0,00060 (Berthelot l. c. S. 40), in hinreichender Übereinstimmung mit Gleichung (153). Die Theorie der Entartung von Sackur liefert 0,0005, also im Sinne unserer obigen Betrachtungen viel zu groß; Keesoms Theorie gibt den Wert 0,00024, ein wohl auch bereits bedenklicher Wert; unsere Formel (151) bestimmt die Abweichung zu 0,00013, also tatsächlich erheblich kleiner als die beobachtete Zahl.

Auch hier also, ähnlich wie S. 164, ergibt sich das Resultat, daß von den verschiedenen, im Bau der Formeln völlig analogen Theorien nur die hier entwickelte der Erfahrung sich zwanglos einfügt.

Nimmt man, was für kleine Abweichungen gestattet sein dürfte, Superposition der Gleichungen (152) und (153) an — wobei allerdings zu beachten ist, daß die kritischen Daten bei Gasen von kleinem Molekulargewicht durch die Entartung erheblich modifiziert werden müssen —, so folgt für die Abweichung vom Boyle-Mariotteschen Gesetz eine gegen die Druckachse konkav gekrümmte Kurve. Tatsächlich hat Sackur<sup>1</sup> eine solche Krümmung beim Wasserstoff und beim Helium nachweisen können. — Ein sicherer Nachweis der Entartung dürfte durch einen eingehenden Vergleich der drei einatomigen bez. sich einatomig verhaltenden Gase Wasserstoff, Helium, Neon bei tiefen Temperaturen zu erbringen sein.

Schließlich können wir jetzt auch die bereits S. 170 diskutierte Frage beantworten, ob für den gesättigten Dampf auch bei den tiefsten Temperaturen die Gasgesetze gelten. Wir wissen, daß bei tiefen Temperaturen dies zutrifft; nach Gleichung (150) ist das wegen der Entartung anzubringende Korrektionsglied  $TV^{2/3}$  umgekehrt proportional, und man kann sich bei jeder beliebigen Dampfdruckkurve oder durch Berechnung nach Gleichung (101) davon überzeugen, daß dieses Produkt mit abnehmender Temperatur sehr stark ansteigt; es nimmt eben das Molvolum von gesättigtem Dampf ungeheuer viel rascher zu, als die absolute Temperatur abnimmt, so daß also mit abnehmender Temperatur gesättigter Dampf dem Einfluß der Entartung immer mehr entzogen wird. — Sollten uns die von einigen Astronomen vermuteten leichten Gase (Nebulium usw.) einst zugänglich werden, so wäre es natürlich sehr viel leichter, die

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 20. 563 (1914).

Entartung der Gase experimentell zu untersuchen; bereits einatomiger Wasserstoff würde große Vorteile gegenüber den andern Gasen bieten.

Natürlich würden wir, genau wie wir mit Hilfe des Ansatzes (138) zur Zustandsgleichung (148) gelangt sind, so auch zu einer verallgemeinerten Zustandsgleichung der Gase, d. h. einer solchen, die nicht nur die durch die Entartung bedingten Veränderungen der klassischen Zustandsgleichung (149), sondern alle sonstigen umfaßt, mit andern Worten zu einer verallgemeinerten und vollkommen exakten von der Waalsschen Gleichung kommen können, wenn uns der Energieinhalt  $E$  oder, was dasselbe bedeutet, die spezifischen Wärmen in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Dichte des Gases genau bekannt wären. — Vielleicht ist die Bemerkung von Interesse, daß sich bei hinreichend tiefen Temperaturen bei allen Gasgemischen gerade das einfache Verhalten einstellen muß, welches ich vor mehr als 20 Jahren den ideal konzentrierten Lösungen zugeschrieben habe<sup>1</sup>; diese Theorie, die ich wohl als den Vorläufer meines Wärmesatzes bezeichnen darf, erhält also bei tiefen Temperaturen ein weites Anwendungsgebiet für jede beliebige Art von Gemischen.

## Kapitel XV.

### Verallgemeinerte Behandlung der Thermodynamik kondensierter Systeme.

In diesem Kapitel wollen wir eine etwas allgemeinere Fassung der Anwendung der bekannten thermodynamischen Hauptsätze und des neuen Wärmesatzes entwickeln. Wir beschränken uns dabei im wesentlichen auf kondensierte Systeme; die Betrachtung der Gase haben wir wohl hinreichend in Kap. X und XIII besprochen. Übrigens gibt es für denjenigen, der sich auf den Standpunkt der im vorigen Kapitel besprochenen Theorie der Entartung stellt, keinen Unterschied mehr zwischen kondensierten und gasförmigen Systemen, was die Anwendung unseres Wärmesatzes anlangt. Der Inhalt der nachfolgenden Ausführungen findet sich im wesentlichen in einer 1913 der preußischen Akademie der Wissenschaften vorgelegten Arbeit (93).

**1. Formulierung des zweiten Wärmesatzes für kondensierte Systeme.** Wir setzen wiederum für die maximale isotherm zu gewinnende Arbeit  $A$  und die damit verbundene Wärmeentwicklung  $U$

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

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