

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes

Nernst, Walther

Halle (Saale), 1918

Kapitel XV. Verallgemeinerte Behandlung der Thermodynamik
kondensierter Systeme

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 van 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 habe¹; 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

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

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

der Differentialquotient $\frac{dA}{dT}$ ist so zu bestimmen, daß mit der Erwärmung des Systems keine Arbeitsleistung verbunden ist.¹

Betrachten wir z. B. die Ausdehnung eines Körpers um das Volumen dv , so wird

$$A = pdv, \quad U - A = dQ, \quad \frac{dA}{dT} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv,$$

und es wird die bei der Ausdehnung entwickelte Wärme

$$(154) \quad \dots \quad dQ = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv.$$

Der Differentialquotient $\frac{dA}{dT}$ ergibt sich also in diesem einfachen Falle, indem wir uns den betreffenden Körper um dT bei konstantem Volumen, d. h. ohne Leistung äußerer Arbeit, erwärmt und die dazugehörige Drucksteigerung gemessen denken. — Es sei auch hier noch ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß wir, wie in der Thermochemie üblich, die vom System abgegebene Wärme und entsprechend natürlich auch die vom System geleistete äußere Arbeit als positiv zählen, im Gegensatz zu dem sonst vielfach benutzten Vorzeichen.

Nun sei allgemein der betrachtete Vorgang in seinem Ablauf außer durch das Volumen v durch die sonstigen Parameter $w_1, w_2 \dots$ bestimmt, so daß wir setzen können:

$$(155) \quad \dots \quad A = K_1 dw_1 + K_2 dw_2 + \dots + pdv,$$

$$(156) \quad \dots \quad U = k_1 dw_1 + k_2 dw_2 + \dots + pdv - T \frac{\partial p}{\partial T} dv.$$

Die Klarstellung der Natur der Proportionalitätsfaktoren ist Aufgabe der eingehenden physikalischen oder chemischen Untersuchung des betreffenden Systems; aus Gleichung (1) folgt dann, da die dw -Werte zwar klein, aber sonst beliebig zu wählen sind,

$$(157) \quad \dots \quad K_n - k_n = T \frac{\partial K_n}{\partial T};$$

sowohl der Differentialquotient $\frac{\partial p}{\partial T}$ wie $\frac{\partial K_n}{\partial T}$ ist bei konstantem Volumen und bei konstanten w -Werten zu nehmen.²

Die Gleichung (157) ist identisch mit derjenigen (1d) bei Helmholtz a. a. O. Bei der Anwendung auf galvanische Elemente

1) Helmholtz-Ges. Abh. II, S. 978.

2) Von der Notwendigkeit dieser Bedingung überzeugt man sich am besten durch Betrachtung des betreffenden Kreisprozesses; vgl. darüber Theor. Chem. S. 23ff.

ist z. B. K_n gleich der elektromotorischen Kraft, $k_n d\varepsilon$ gleich der Energieänderung, die man beobachtet, wenn bei konstantem Volumen die Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$ vom Elemente geliefert wird, $\frac{\partial K_n}{\partial T}$ gleich dem bei konstantem Volumen gemessenen Temperaturkoeffizienten des galvanischen Elements.

Bei der praktischen Anwendung der Gleichung (157) auf den vorliegenden wichtigen Fall entsteht nun aber insofern eine Schwierigkeit, als der Temperaturkoeffizient der elektromotorischen Kraft galvanischer Elemente stets bei konstantem Druck gemessen wurde; die Bestimmung bei konstantem Volumen ist direkt sogar kaum durchführbar.

Wie unzuweckmäßig die Einführung der Temperaturkoeffizienten bei konstantem Volumen ist, geht übrigens auch aus folgender Betrachtung hervor. Erwärmen wir ein Element bei konstantem Volumen, so ist die Druckzunahme und damit auch die elektromotorische Kraft nur dann eindeutig bestimmt, wenn wir neben den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Komponenten des Elements auch ihre Mengenverhältnisse kennen, während die bei konstantem Druck gemessene elektromotorische Kraft von den Mengenverhältnissen der einzelnen Phasen unabhängig ist; auch dieser Umstand zeigt, daß die Gleichung (157) eine praktisch meistens unbrauchbare Form besitzt.

Historisch ist zur ganzen Frage zu bemerken, daß weder Helmholtz selber, noch sein Schüler Czapski, noch spätere Forscher (Jahn und andere) bei Anwendung der Gleichung (157) auf galvanische Elemente mit der Änderung der elektromotorischen Kraft bei konstantem Volumen operiert haben; vielmehr wurde gesetzt

$$(158) \quad E - W_p = T \left(\frac{dE}{dT} \right)_p.$$

Die elektromotorische Kraft wurde fast stets bei Atmosphärendruck gemessen; für W_p , Wärmeentwicklung bei konstantem Druck, wurden z. B. die Daten von Thomsen eingeführt, die sich ebenfalls auf die im Kalorimeter entwickelte Wärme beziehen, wenn die Reaktion unter Atmosphärendruck sich abspielt. Eine Motivierung hiervon habe ich weder bei Helmholtz, noch bei Czapski, noch bei ihren unmittelbaren Nachfolgern gefunden; vielleicht nahm man stillschweigend (übrigens mit Recht) an, daß bei galvanischen Elementen, die keine gasförmige Phase enthalten, $\left(\frac{dE}{dT} \right)_p$ und $\left(\frac{dE}{dT} \right)_v$ praktisch

als gleich angesehen werden können, wie auch k_n der Formel (157) und W_p nur ungeheuer wenig verschieden sind.

Eine vollständig erschöpfende Behandlung dieser Frage findet sich bei R. Lorenz und M. Katayoma¹, die auf folgendes Verhalten des thermodynamischen Potentials $F (= pv - A)$ und der Entropie S hinweisen.

Es ist nach (1)

$$(159) \quad F = -U + pv - TS \\ dF = -dU + pdv + vdp - TdS - SdT.$$

Nun ist

$$dS = -\frac{dU + pdv}{T}$$

und daher

$$dF = vdp - SdT, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p = -S.$$

Führen wir für $-U + pv$ die Wärmefunktion W_p ein, so wird Formel (159)

$$F - W_p = T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p,$$

eine mit (158) identische Gleichung.

Übrigens können wir im vorliegenden Fall auch zum gleichen Resultat durch eine einfache Betrachtung gelangen, indem wir von einer Eigentümlichkeit kondensierter Systeme Gebrauch machen, die darin besteht, daß wir mit ihnen auch beim Drucke $p = 0$ operieren können; bei tiefen Temperaturen, woselbst der Dampfdruck verschwindend klein wird, ist dies ohne weiteres klar, aber auch bei höheren Temperaturen können wir offenbar bei der Geringfügigkeit des Einflusses, den Druckänderungen in mäßigen Beträgen auf kondensierte Systeme ausüben, durch eine kleine Extrapolation mit jeder beliebigen Genauigkeit das Verhalten der kondensierten Systeme angeben, wie man es bei dem Drucke Null beobachten würde. Bei dem Drucke Null dürfen wir aber auch bei konstantem Drucke erwärmen, weil dann durch die damit verbundene Erwärmung keine Arbeitsleistung erfolgt, und so ergibt sich, am einfachsten durch die Betrachtung des entsprechenden Kreisprozesses, sofort

$$(160) \quad E_0 - W_0 = T \frac{dE_0}{dT} \dots (p = 0)$$

oder allgemein

$$(161) \quad K_n^0 - k_n^0 = T \left(\frac{\partial K_n^0}{\partial T}\right)_p \dots (p = 0).$$

1) Zeitschr. physik. Chem. 62. 119 (1908).

Wie man von obigen Gleichungen durch Betrachtung eines Kreisprozesses zu höheren Drucken übergehen kann, habe ich in der eingangs erwähnten Arbeit gezeigt.

2. Formulierung des neuen Wärmesatzes. Zu der Gleichung (1) in ihrer Anwendung auf Ausdehnung eines kondensierten Stoffes um das Volumen dv

$$(162) \quad A - U = T \left(\frac{dp}{dT} \right)_v$$

fügt der neue Wärmesatz die Bedingung hinzu

$$(163) \quad . \lim \left(\frac{dA}{dT} \right)_v = \lim \left(\frac{dp}{dT} \right)_v = 0 \quad (\text{für } T=0),$$

wie wir schon S. 83 gefunden haben.

Da also bei tiefen Temperaturen nach dem neuen Wärmesatze

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{dv}{dT} \right)_p = 0$$

werden, so braucht hier zwischen

$$\left(\frac{\partial K_n}{\partial T} \right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial K_n}{\partial T} \right)_v$$

nicht unterschieden zu werden; gelegentlich über diese Frage in der Literatur aufgetauchte Erörterungen, welche dieser Größen bei tiefen Temperaturen gegen Null konvergieren soll, waren also prinzipiell verfehlt.

Wir formulieren also nunmehr den neuen Wärmesatz durch die Ansätze

$$(164) \quad . . . \lim \left(\frac{\partial K_n}{\partial T} \right)_p = \lim \left(\frac{\partial K_n}{\partial T} \right)_v = 0$$

und daher auch

$$(165) \quad . . . \lim \left(\frac{\partial k_n}{\partial T} \right)_p = \lim \left(\frac{\partial k_n}{\partial T} \right)_v = 0.$$

3. Thermodynamisches Potential. Die Umwandlungsarbeit kondensierter Systeme ineinander wird bekanntlich der Berechnung zugänglich, wenn wir ihre Dampfspannungen oder Dissoziationsspannungen kennen, wofür auch die Löslichkeiten eintreten können.

So gilt für die Umwandlungsarbeit (bei konstantem Druck) bei dem Übergang von monosymmetrischen in rhombischen Schwefel

$$(166) \quad -F = RT \ln \frac{\pi_1}{\pi_2},$$

wo π_1 und π_2 die Dampfdrucke der beiden Modifikationen bezeichnen; die Gleichung bezieht sich auf ein nach Avogadros

Gesetz bestimmtes Mol. Schwefel. Die gleiche Formel gilt für die Reaktion



worin π_1 dann die Dampfspannung des festen Jods, π_2 die Dissoziationsspannung des Jodsilbers bezeichnet. Der Wärmesatz liefert dann

$$(168) \quad . . \lim \frac{dW}{dT} = \lim \frac{dF}{dT} = 0 \quad (\text{für } T=0),$$

worin also W die den thermochemischen Messungen zu entnehmende Umwandlungswärme bei konstantem Druck (Atmosphärendruck) bezeichnet.

Bei kondensierten Systemen ist die von uns früher benutzte Funktion A (= maximale Arbeit), wie oft erwähnt, mit $-F$ praktisch identisch, wenn es sich um kleine Drucke handelt; ein genaues Maß des chemischen Potentials ist die elektromotorische Kraft.

Zahlreiche Anwendungen der Gleichung (168) haben wir in den früheren Kapiteln kennen gelernt, wie es in der Natur der Sache liegt, daß sich der neue Wärmesatz besonders häufig auf chemische und elektrochemische Prozesse übertragen läßt.

4. Oberflächenspannung. Sowohl die zur Bildung der Einheit der Oberfläche nötige Arbeit σ wie die Wärmeentwicklung q , die mit dem Verschwinden der Einheit der Oberfläche (ohne Arbeitsleistung) verbunden ist, müssen bei tiefen Temperaturen einander gleich und von der Temperatur unabhängig werden.

5. Magnetisierungszahl. Für die Magnetisierung paramagnetischer Körper unter dem Einfluß der Feldstärke k gilt, wie in Ausführung einiger von W. Thomson bereits 1878 gemachten Bemerkungen Warburg¹ zeigte,

$$A = km, \quad U = k(m - M) \quad (p = \text{konst.});$$

darin bedeutet m das durch die magnetische Kraft 1 erzeugte magnetische Moment der Masseneinheit und M die hierbei absorbierte Wärme. Der zweite Wärmesatz liefert

$$(169) \quad M = T \left(\frac{dm}{dT} \right)_p,$$

der neue Wärmesatz fügt hinzu

$$(170) \quad . \quad \lim \frac{M}{T} = \lim \left(\frac{dm}{dT} \right) = 0 \quad (\text{für } T=0).$$

1) Wied. Ann. 20, 814 (1883).

Im Einklang hiermit wies Oosterhuis¹ nach, daß selbst Stoffe, die bis zu tiefen Temperaturen dem Gesetz von Curie folgen, bei hinreichend starker Abkühlung davon in dem Sinne abweichen, daß die Suszeptibilität von der Temperatur unabhängig zu werden beginnt und suchte dies Verhalten molekulartheoretisch zu deuten.

6. Thermoelektrizität. Bezeichnen wir mit Q die Peltierwärme, mit e die Potentialdifferenz zwischen zwei Metallen, so gilt bekanntlich (ganz analog zu Gleichung (169))

$$(171) \quad \dots \quad Q = T \left(\frac{de}{dT} \right)_p;$$

der neue Wärmesatz liefert

$$(172) \quad \lim \frac{Q}{T} = \lim \left(\frac{de}{dT} \right) = 0 \quad (\text{für } T = 0).$$

Wie Hr. Wietzel (86), der eine große Anzahl von Kombinationen bis zur Temperatur des unter vermindertem Druck siedenden Wasserstoffs untersuchte, nachweisen konnte, liegt unzweifelhaft die Tendenz vor, daß $\frac{de}{dT}$ bei tiefen Temperaturen rasch abfällt; in einzelnen singulären Fällen kann dieser Abfall allerdings erst bei den tiefsten Heliumtemperaturen² beobachtet werden. Die Gleichung (172) kann man also als experimentell hinreichend verifiziert ansehen.

7. Einführung der spezifischen Wärmen. Die obigen Formeln erhalten eine große Erweiterung durch Einführung der spezifischen Wärmen; obwohl wir zahlreiche Beispiele hierfür in den früheren Kapiteln kennen gelernt haben, wollen wir doch in den nunmehrigen verallgemeinerten Formeln ihren Einfluß noch kurz besprechen.

Der erste Wärmesatz liefert die Beziehungen

$$(173) \quad \left(\frac{\partial k_n}{\partial T} \right)_v dw_n = C'_v - C''_v, \quad \left(\frac{\partial k_n}{\partial T} \right)_p dw_n = C'_p - C''_p,$$

worin C'_v und C'_p die Wärmekapazitäten des Systems bedeuten, bevor die betreffende durch die Änderung des Parameters w_n um dw_n definierte Zustandsänderung vor sich gegangen ist, C''_v und C''_p diejenigen nach der Zustandsänderung.

Nun liefert die Integration der Gleichung (157)

$$K_n = -T \int \frac{k_n}{T^2} dT + CT$$

und die Anwendung des neuen Wärmesatzes

1) Physik. Zeitschr. **14**, 862 (1913).

2) Keesom, Physik. Zeitschr. **14**, 674 (1913).

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

liefert die Bedingung, daß der Ausdruck

$$- \int \frac{k_n}{T^2} dT - \frac{k_n}{T} + C$$

bei tiefen Temperaturen verschwinden muß, was nur möglich ist, wenn

$$C = 0 \quad \text{und} \quad \lim \frac{dk_n}{dT} = 0$$

ist. Es wird somit

$$K_n = -T \int \frac{k_n}{T^2} dT$$

oder es ist mit anderen Worten K_n für alle Temperaturen berechenbar, wenn wir k_n als Temperaturfunktion kennen; dies ist aber der Fall, wenn wir k_n bei einer beliebigen Temperatur und die $C_v' - C_v''$, bzw. $C_p' - C_p''$ -Werte bei allen Temperaturen kennen.

8. Benutzung des T^3 -Gesetzes für die spezifischen Wärmen.

Wir wollen im folgenden voraussetzen, daß die Beziehung von Debye

$$E = aT^4$$

für hinreichend tiefe Temperaturen nicht nur für Körper unter Atmosphärendruck, sondern auch bei beliebigen Drucken und auch für beliebige, durch Magnetisierung, dielektrische Polarisation usw. modifizierte Zustände gilt. Die experimentelle Prüfung hiervon steht allerdings noch aus und wird sich direkt in vielen Fällen gar nicht erbringen lassen, doch wird man dieser Annahme wohl von vornherein mit großer Wahrscheinlichkeit Allgemeingültigkeit zuschreiben dürfen, zumal in theoretischer Beziehung die Betrachtungen Debyes offenbar ebenfalls zu verallgemeinern sind.

Zustandsgleichung bei tiefen Temperaturen. Nach dem zweiten Wärmesatz gilt allgemein¹

$$(175) \quad p - \frac{\partial U}{\partial v} = - \frac{\partial Q}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}; \quad (176) \quad T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} = \frac{\partial C_v}{\partial v}.$$

Wir setzen

$$(177) \quad \dots \dots \frac{\partial E}{\partial T} = C_v = 4aT^3,$$

worin a nur eine Funktion des Volumens ist, so daß wir der Deutlichkeit willen schreiben wollen

$$(178) \quad \dots \dots C_v = 4f(v)T^3.$$

1) Theor. Chem. S. 55 und 56.

Aus (176) folgt dann

$$4f'(v)T^3 = T \frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

Durch Integration folgt unter Berücksichtigung von

$$\lim \frac{\partial p}{\partial T} = 0 \quad (\text{für } T = 0),$$

$$(179) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad p = p_0 + \frac{f'(v)}{3} T^4$$

und hieraus

$$(180) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad - \frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{4f'(v)}{3} T^4.$$

Um schließlich die Wärmeausdehnung des Körpers beim Drucke Null zu erhalten, setzen wir

$$(181) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad v_0 - v = \kappa p$$

(κ die auf das Volumen v_0 bezogene Kompressibilität); dann wird

$$(182) \quad . \quad . \quad . \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\kappa \frac{\partial v_0}{\partial T} - (v_0 - v) \frac{\partial \kappa}{\partial T}}{\kappa^2}$$

und somit

$$(183) \quad . \quad . \quad . \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{v=v_0} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial v_0}{\partial T}.$$

Aus (179) und (181) folgt dann

$$(184) \quad v_0 = V_0 + \kappa \frac{f'(V_0)}{3} T^4; \quad \left(\frac{\partial v_0}{\partial T} \right)_{p=0} = \kappa \frac{4f'(V_0)}{3} T^3.$$

Darin bedeutet V_0 das Volumen bei $T=0$ und $p=0$. Aus (182) folgt übrigens auch

$$(185) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad \kappa = \kappa_0 + \beta T^4$$

Aus obigen Gleichungen geht hervor, daß Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient bei tiefen Temperaturen der dritten Potenz der absoluten Temperatur proportional wachsen; die Kompressionswärme nimmt mit der vierten Potenz zu.

Daß Wärmeausdehnung und spezifische Wärme unter gewissen Voraussetzungen auch bei höheren Temperaturen einander proportional sind, wurde bekanntlich von Grüneisen¹ gefunden, aber nur bei tiefen Temperaturen handelt es sich um ein strenges Gesetz.

Über den Einfluß der spezifischen Wärmen unter Annahme des T^3 -Gesetzes auf die chemische Affinität vgl. S. 69.

1) Verhandl. D. physik. Ges. 13. 426 (1911).

Oberflächenspannung. Die S. 176 eingeführten Größen σ und q stehen miteinander durch die Formeln

$$\sigma = q_0 + \frac{a}{3} T^4, \quad q = q_0 - a T^4$$

in Beziehung; der Koeffizient a ist durch die Änderung der Wärmekapazität gegeben, die mit der Bildung der Einheit Oberfläche verbunden ist.

Magnetisierungszahl. Hier gilt (für konstanten Druck)

$$\begin{aligned} m &= m_0 + \frac{\alpha}{3} T^4 \\ m - M &= m_0 - \alpha T^4 \\ M &= \frac{4}{3} \alpha T^4. \end{aligned}$$

Der Koeffizient α ist durch die Änderung der Wärmekapazität bestimmt, welche die Volumeneinheit paramagnetischer Substanz bei der Magnetisierung durch die Kraft $k=1$ erfährt; es ist

$$\frac{d(m-M)}{dT} = 4\alpha T^3 = \tau_p' - \tau_p''.$$

τ_p' ist die Wärmekapazität der Volumeneinheit vor, τ_p'' diejenige nach der Magnetisierung. Da $\tau_p' - \tau_p''$ einer direkten Messung wegen der ungeheuren Kleinheit natürlich ganz unzugänglich ist, so kann vorstehende Gleichung dazu dienen, die Größe, die vielleicht für die Theorie des Paramagnetismus Bedeutung gewinnen kann, indirekt abzuleiten.

Peltierwärme. Hier gilt (vgl. S. 177)

$$(186) \quad e = e_0 + \frac{a}{3} T^4, \quad \frac{de}{dT} = \frac{4}{3} a T^3, \quad Q = e - U = \frac{4}{3} a T^4.$$

Daß der durch die absolute Temperatur dividierte Peltiereffekt von gleicher Ordnung unendlich klein werden muß, wie die spezifische Wärme, habe ich schon gelegentlich¹ betont. Auf ganz anderem Wege ist Keesom² zu obigen Formeln gelangt.

Hier liegt übrigens der eigentümliche Fall vor, daß wir nicht in der Lage sind, den Koeffizienten a sicher durch ein, wenn auch nur gedankliches Experiment mit spezifischen Wärmen zu ermitteln.

9. Einfluß der Temperatur auf die Gravitation. Bekanntlich entzogen sich die Fernkräfte der klassischen Physik bisher der

1) Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1912, S. 140.

2) Physik. Zeitschr. 14, 670 (1913).

Anwendung des zweiten Wärmesatzes; alle thermodynamischen Fragen schienen durch den Ansatz

$$A = U$$

(vgl. S. 9) erledigt zu sein.

Die thermodynamische Betrachtungsweise, wie sie durch unsern Wärmesatz angebahnt ist, führt uns auch hier einen Schritt weiter; die vorstehende Gleichung kann unmöglich für alle Temperaturen zutreffen, weil sie voraussetzt, daß ein Körper, der einmal dem Einfluß der betreffenden Fernkraft entrückt ist, sodann ihr unterworfen wird, in beiden Fällen genau die gleiche Wärmekapazität besitzt. Dies kann wohl sehr nahe, aber unmöglich genau zutreffen, und so kann es kommen, daß bei tiefen Temperaturen A und U beide zwar praktisch, aber nicht prinzipiell von der Temperatur unabhängig und daher auch einander gleich sind.

Mit anderen Worten, um diese, wie mir scheint, tief einschneidende Auffassungsweise möglichst zu veranschaulichen: der Fall eines Steines zur Erde ist ein Vorgang, der sich bei unseren (und sicherlich auch bei noch viel höheren) Temperaturen genau so verhält, wie sich etwa das S. 94 besprochene Jodsilberelement bei 1° abs. verhalten würde; aber in beiden Fällen ist es nur eine Frage der Temperatursteigerung, um eine merkbliche Divergenz zwischen A und U beobachten zu können.

Wir wollen dies am Beispiel der Gravitation rechnerisch verfolgen und nehmen zu diesem Zweck an, daß innerhalb einer großen Hohlkugel von konstanter Temperatur ein Punkt von der Masse m einmal dem Einfluß der Schwere entrückt sei, sodann in ein Schwerfeld gebracht wird, unter dessen Einfluß er die Geschwindigkeit v anzunehmen vermag.

Der bisherige Ansatz lautete dann einfach

$$(187) \quad A = U = \frac{m}{2} v^2;$$

jetzt müssen wir schreiben:

$$(188) \quad U = \frac{m}{2} v_0^2 + E - E',$$

$$(189) \quad A = \frac{m}{2} v_0^2 - T \int_0^T \frac{E - E'}{T^2} dT,$$

worin E den Energieinhalt des (ruhenden) Massenpunktes vor, E' nach dem oben besprochenen Vorgang bezeichnet. Bei tiefen Temperaturen gehen (188) und (189) natürlich in (187) über.

Um einen Einblick in die Größe von $E - E'$ und somit in den Temperatureinfluß zu gewinnen, wollen wir als Massenpunkt ein Wasserstoffatom betrachten, wobei wir natürlich ohne hypothetische Annahmen nicht auskommen; wenn übrigens die in neuerer Zeit vielfach geäußerte Auffassung zutrifft, daß alle Materie aus positiven Elektronen (= Wasserstoffionen) und negativen Elektronen zusammengesetzt ist, so würde obige Spezifizierung für jede künftige Theorie der Gravitation durchaus zweckmäßig sein, weil sie den einfachsten Fall darstellt, auf den sämtliche Gravitationserscheinungen sich zurückführen lassen.

Die Einwirkung der Schwere auf das Wasserstoffatom erstreckt sich bekanntlich fast ausschließlich auf den Kern; die Einwirkung auf das negative Elektron wollen wir vernachlässigen. Für die Konstitution des Kernes benutzen wir die Auffassung, die ich in meiner Arbeit (108) S. 109 ff. entwickelt habe, wonach wir denselben als einen Resonator von der Schwingungszahl oder richtiger Tourenzahl

$$\nu = 0,75 \cdot 10^{23}$$

auffassen können. Dann beträgt

$$E = \frac{h\nu}{e k T - 1}, \quad E' = \frac{h\nu'}{e k T - 1},$$

worin zwischen ν und ν' die einfache Beziehung besteht,

$$(190) \quad \frac{\nu - \nu'}{\nu} = \left(\frac{v_0}{c} \right)^2$$

(c Lichtgeschwindigkeit, v_0 der auf $T=0$ bezogene v -Wert). Die von unserm Wärmesatz gegebenen Gleichungen (188) und (189) nehmen dann die Form an

$$(191) \quad U = \frac{m}{2} v_0^2 + \frac{h\nu}{e k T - 1} - \frac{h\nu'}{e k T - 1},$$

$$(192) \quad A = \frac{m}{2} v_0^2 - h(\nu - \nu') + k T \ln \frac{e k T - 1}{e k T - 1},$$

womit unsere Aufgabe, freilich mit Benutzung von zurzeit noch sehr hypothetischen Annahmen, gelöst ist. Beschränken wir uns auf Temperaturen, die klein gegen $\frac{h\nu}{k} = 3,7 \cdot 10^{12}$ Grad sind, so gehen Gleichungen (191) und (192) unter Benutzung von (190) über in

$$(193) \quad U = \frac{m}{2} v_0^2 - h\nu \frac{\left(\frac{h\nu}{kT} - 1\right) \left(\frac{v_0}{c}\right)^2}{e^{\frac{h\nu}{kT}}}$$

$$(194) \quad A = \frac{m}{2} v_0^2 + h\nu \frac{\left(\frac{v_0}{c}\right)}{e^{\frac{h\nu}{kT}}}$$

Die Formel (187) bleibt also bei Temperaturen zutreffend, die klein gegen 3,7 Billionen Grad sind, aber im Prinzip müssen wir daran festhalten, daß strenggenommen nur nahe beim absoluten Nullpunkt die bei der Bremsung eines gefallenen Steines entwickelte Wärme gleich der maximalen Arbeit des Vorganges ist.

10. Klassifikation der Naturprozesse. Bereits S. 9 haben wir durch die Grenzfälle

$$U = A \quad \text{und} \quad U = 0$$

zwei besonders ausgezeichnete Kategorien von Naturprozessen kennen gelernt, und zwar ist die erste Kategorie insofern allgemeiner, als bei hinreichend tiefer Temperatur alle Vorgänge diesem Grenzwert zustreben.

Jetzt können wir einen Schritt weiter gehen und eine einheitlichere Klassifikation danach vornehmen, daß wir die Temperaturen ins Auge fassen, bei denen die betreffenden Prozesse das Grenzgebiet

$$U = A$$

zu verlassen beginnen, und zwar hat unser Wärmesatz uns als Kriterium hierfür die Schwingungszahl ν kennen gelehrt, die mit $\beta = \frac{h}{k}$ multipliziert jene charakteristische Temperatur liefert. Selbstverständlich handelt es sich hier um einen bloßen Überschlag, das genauere Resultat ist in jedem Falle, wie in diesem Buche auseinandergesetzt, zu ermitteln und es ist daher hierfür auch ziemlich gleichgültig, ob wir die charakteristische Schwingungs- oder Tourenzahl mit der Formel von Einstein oder von Debye bestimmen. Mit dieser Einschränkung ist vielleicht folgende Zusammenstellung der absoluten charakteristischen Temperaturen bemerkenswert:

Vorgang	Charakteristische Temperatur
Ausdehnung eines Gases von Normalkonzentration (ein Mol pro 22,41 Liter)	0,03—0,0001°
Chemische und elektrochemische Prozesse in kondensierten Systemen, in der Regel zwischen	100—500°
Radioaktive Prozesse	ca. $5 \cdot 10^{10}$ Grad
Gravitationserscheinungen	ca. $4 \cdot 10^{12}$ Grad.

Die für die radioaktiven Prozesse verzeichnete Zahl ist in der Weise berechnet, daß die kinetische Energie der emittierten Heliumatome, die z. B. für RaC, RaF, Actin. B, Thor B u. C von derselben Größenordnung ist¹, gleich $h\nu$ gesetzt wurde. Den Einfluß der Temperatur auf die Coulombsche Anziehung abzuschätzen, dafür fehlt uns jeder Anhalt; der hypothetische Charakter der letzten Zahl sei nochmals betont.

11. Rückblick. Am Schlusse unseres Berichtes über die thermodynamischen Fragen, die unser Laboratorium etwa ein Jahrzehnt hindurch beschäftigt haben, drängt sich beim Überschauen der gewonnenen Ergebnisse die Frage auf:

Ist die Thermodynamik nunmehr zu einem Abschluß gelangt oder ist die Auffindung noch weiterer Wärmesätze zu erwarten?

Ich glaube, daß sich diese Frage vollkommen eindeutig und sicher beantworten läßt, nämlich dahingehend, daß, wenn unser Wärmesatz, wie ich hoffe dargetan zu haben, tatsächlich an Allgemeingültigkeit und Genauigkeit den beiden vorhandenen Hauptsätzen als dritter an die Seite zu stellen ist, es einen vierten oder gar noch weiteren Hauptsatz nicht mehr geben kann.

In der Tat scheint durch das Hinzutreten unseres Wärmesatzes zu den beiden vorhandenen die Thermodynamik erschöpft zu sein, indem sich nunmehr alle Naturprozesse, soweit dies angesichts des Umstandes möglich ist, daß die räumlichen und zeitlichen Koordinaten von der Thermodynamik überhaupt nicht erfaßt werden können, bei Kenntnis der Energiefunktion U eindeutig berechnen lassen; alle weiteren Fortschritte, die auf dem Gebiete der Thermodynamik noch denkbar wären, könnten sich daher nur auf weitere Gesetzmäßigkeiten bezüglich jener Funktion beziehen. Nun aber läßt sich U auf die Nullpunktsenergie U_0 und auf spezifische Wärmen zurückführen, beides Größen, die der allgemeinen Thermodynamik naturgemäß fremd sind.

Damit sind denn auch die künftigen Aufgaben, durch deren Lösung allerdings die Thermodynamik kaum prinzipiell, um so mehr aber in ihrer Anwendungsfähigkeit gefördert werden wird, klar vorgezeichnet. Es wird sich erstens darum handeln, die spezifischen Wärmen in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und allen denkbaren äußeren Einflüssen weiter zu erforschen; zweitens über das Wesen

1) Vgl. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 11. Aufl. S. 642.

der beiden identischen Größen U_0 und A_0 (Nullpunktsenergie, potentielle Energie) zur größeren Klarheit zu gelangen, in welcher letzterer Richtung meine mehrfach erwähnte Arbeit (108) vielleicht einen ersten Versuch bildet.

Kapitel XVI.

Einige historische und sachliche Nachträge.

In den vorhergehenden Kapiteln habe ich mich vorwiegend, wenn auch keineswegs ausschließlich, auf die Besprechung der Ergebnisse beschränkt, zu denen meine Mitarbeiter und ich gelangt sind; der Vollständigkeit willen wird es erwünscht sein, wenn wir in diesem Nachtragskapitel noch kurz auf die Arbeiten einiger anderer Autoren eingehen.

1. Zur Vorgeschichte des Wärmesatzes. Im ersten Kapitel habe ich mich bereits bemüht, die Entwicklung des neuen Wärmesatzes historisch zu schildern, d. h. diejenigen Arbeiten anzugeben, denen ich in meinen jahrelangen Vorarbeiten wichtige Anregungen verdanke.

Hier möchte ich noch besonders auf das bekannte ausgezeichnete Werk von Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen (1905), aufmerksam machen, das allerdings erst erschien, als meine Vorarbeiten im wesentlichen abgeschlossen waren. In diesem Werke wird besonders eindringlich auf die Wichtigkeit der Integrationskonstanten bei Gasgleichgewichten hingewiesen, deren Wesen dann unser Wärmesatz aufklärte.

Absichtlich nicht erwähnt habe ich eine Arbeit von Th. W. Richards,¹ weil ich ihrem thermodynamischen Inhalt infolge seiner Unklarheit und Unrichtigkeit keinerlei Einflüsse auf meine Überlegungen einräumen darf, obwohl van't Hoff bemerkt, daß er zu seiner, von mir S. 7 besprochenen, wenn auch prinzipiell kaum einwandfreien, so doch höchst anregenden Arbeit durch die eben erwähnte Veröffentlichung von Richards veranlaßt sei.

In meiner Silliman lecture habe ich S. 56 mich mit letzterer folgendermaßen auseinandergesetzt: „In 1902 a very interesting paper was published by Th. W. Richards on ‘The relation of changing heat capacity to change of free energy, heat of reaction, change of volume, and chemical affinity’, in which he pointed out very clearly that the question whether $A > U$ or $U > A$ above absolute

1) Zeitschr. physik. Chem. **42**. 129 (1903).