

D A S T H E O R E M V O N N E R N S T .

Es ist nicht beabsichtigt, in dieser Vorlesung das Nernst'sche Theorem in dem Sinne ausführlich zu behandeln, dass es in allen seinen Anwendungsmöglichkeiten verfolgt werden soll, sondern es sollen vor allem nur die prinzipiellen Fragen erörtert werden: die verschiedenen Formulierungen, seine Beweismöglichkeiten, Diskussion seiner Gültigkeitsgrenzen, Untersuchungen, inwieweit es ein Quantengesetz, wieweit es thermodynamischer Natur. Bei der Betrachtung der kondensierten Systeme und der Gasreaktionen wollen wir auf die Molekulartheorie der chemischen Konstanten und damit zusammenhängenden Probleme eingehen.

Vorangestellt sei eine Zusammenfassung der thermodynamischen Grössen:

Die innere Energie des Systems, E ist nach dem ersten Hauptsatz eine reine Zustandsfunktion, d.h. eine Funktion der Variablen (p, T) oder (v, T) oder (p, v) .

Die Abnahme von E bei einem Uebergang vom Zustand 1 in einen Zustand 2, also $E_1 - E_2$, soll mit U bezeichnet werden.

Es sei A die bei diesem Uebergang, der nicht reversibel zu sein braucht, vom System geleistete Arbeit.

Ist Q die dabei vom System abgegebene Wärmemenge, dann gilt:

$$Q + A = U .$$

Auch die Entropie ist eine reine Funktion des Zustandes, sie ist definiert durch: $dS = \frac{-dQ_{rev}}{T} = \frac{dE + p \cdot dv}{T}$, dabei ist dQ die abgegebene Wärmemenge bei irgend einer reversiblen Zustandsänderung.

Weiter sind die freie Energie F , die durch $F = E - TS$ definiert ist, und das thermische Potential reine Zustandsfunktionen.

$$P = \frac{F}{v} + p$$

Der Ausgangspunkt der Nernst'schen Betrachtungen ist die Gleichung von Helmholtz:

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

Es soll darin sein: A die maximale Arbeit, die das System leistet, wenn es isotherm und reversibel vom Zustand 1 in den Zustand 2 übergeht. Dass $\frac{dA}{dT}$ nicht als partieller Differ.quotient geschrieben ist, soll bedeuten, dass die Anwendung dieser Gleichung nur dann sinnvoll ist, wenn A eine Funktion der Temperatur allein ist, die anderen Zustandsgrößen müssen dabei so festgelegt sein dass sie durch T bestimmt sind. Wie das zu geschehen hat, zeigt sich am besten bei der Herleitung dieser Gleichung:

Die oben definierte maximale Arbeit ist gleich der Abnahme von F bei dem reversiblen und isothermen Vorgang, denn

aus $S_2 - S_1 = \frac{-Q}{T} = \frac{A - U}{T}$ folgt:

$$A = U + T(S_2 - S_1) = (E_1 - E_2) - T(S_1 - S_2) = F_1 - F_2 ;$$

nun ist $dF = dE - T \cdot dS - S \cdot dT$, und nach der Definition der Entropie: $T \cdot dS = dE + p \cdot dv$, ist also $dF = p \cdot dv + S \cdot dT$. Ist F

nun als Funktion von (v,T) gegeben, so ist die Entropie: $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$

danach lässt sich F schreiben als:

$$F = E + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v, \text{ und } A = F_1 - F_2 = U + T\left\{\left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_{v_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_{v_2}\right\} = U + T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_1, v_2}$$

Es sind also bei der Differentiation Anfangs- und Endvolumen konstant zu halten. So ist A nur eine Funktion der Temperatur.

Eine ganz ähnliche Formel kann man für den Fall herleiten, dass Anfangs- und Enddruck konstant sind:

Versteht man unter A' die Grösse: $A + p_1 v_1 - p_2 v_2$, (diese wird von den physikalischen Chemikern als die "um die äussere Arbeit korrigierte maximale Arbeit" bezeichnet), so ist

$A' = F_1 - F_2 + p_1 v_1 - p_2 v_2 = P_1 - P_2$. Nach der obigen Definition von P ist $dP = dE + p.dv - T.dS + v.dp - S.dT$. Die ersten drei Glieder heben sich weg nach der Entropiedefinition, und es ergibt sich, analog wie oben: $S = -\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_p$ und

$$A' = P_1 - P_2 = U + p_1 v_1 - p_2 v_2 + T\left(\frac{\partial(P_1 - P_2)}{\partial T}\right)_{p_1, p_2}$$

und, wenn man $U + p_1 v_1 - p_2 v_2 = W$ setzt

$$A' - W = T\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_{p_1, p_2}$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich z.B. leicht die Cläusius'sche Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks herleiten; etwa aus (I). Dabei muss man nur die Konstanz von v₁ und v₂ beachten.

Yfalls man den Dampf als ideales Gas annehmen kann

Wir verdampfen ein Mol Flüssigkeit. Das Volumen $v_1 = v_l$ ist als temperaturunabhängig anzusehen und ist so klein, dass es neben dem Volumen des gesättigten Dampfes ($=v_g$) zu vernachlässigen ist. v_g ist nicht unabhängig von der Temperatur, deshalb dürfen wir nicht v_g als v_2 wählen, da ja dann nicht die Bedingung für die Gültigkeit des Helmholtz'schen Satzes erfüllt ist. Wir bringen deshalb den Dampf noch vom Sättigungsvolumen auf ein festes Endvolumen v_2 . Die Arbeit ist dann

$$A = p(v_g - v_l) + RT (\ln v_g - \ln v_l) = RT - RT \ln \frac{v_g}{v_l}$$

$$\frac{dA}{dT} = R - R \left(\frac{v_g}{v_l} \right) - RT \frac{d \ln v_g}{dT}$$

Ist λ die ^{äuss.} Verdampfungswärme (= zugeführte Wärmemenge), so ist

$U = - (\lambda - RT)$. Die Gleichung (I) heisst in diesem Fall

$$RT - RT (\ln v_g - \ln v_l) + \lambda - RT = RT - RT (\ln v_g - \ln v_l) - RT \frac{d \ln v_g}{dT}$$

Für ein

~~Den gesättigten Dampf behandelt man ~~als~~ als~~ ideales Gas,

also: $\ln v = \ln T + \ln R - \ln p$, das gibt für λ :

$$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} - RT^2 \frac{d \ln T}{dT} + RT$$

$$\text{also } \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$$

(II)

Analog kann man die Rechnung durchführen mit der Gleichung:

$$A' - W = T \left(\frac{\partial A'}{\partial T} \right)_{p, p_2}$$

Das Problem, von dem Nernst ausging, war die Berechnung von A aus thermischen Daten. Aus der Helmholtz'schen Gleichung lässt sich Folgendes entnehmen:

zunächst ist der Verlauf der U-kurve als gegeben zu betrachten nach dem ersten Hauptsatz:

$$\frac{dU}{dT} = \sum c_v - \sum c_l = c \tag{1a}$$

darin ist c_l die spezifische Wärme der entstehenden Stoffe und c_v " " " " verschwindenden " .

Es ist also

$$U = U_{T_0} + \int_{T_0}^T c dT \tag{1b}$$

aus dem Wert von U bei irgend einer Temperatur und dem Verlauf

der spezif. Wärmen lässt sich also U für jede Temperatur bestimmen. Sieht man die U -kurve als gegeben an, so lässt sich aus (I) A nur dann bestimmen, wenn sein Wert noch für irgend eine Temperatur gegeben ist, aus reinen thermischen Daten aber nicht. Weiter lässt sich aus (I) noch Folgendes entnehmen: macht man die Annahme, dass für $T = 0$ $\frac{dA}{dT}$ endlich bleibt, - d.h. dass die Entropieänderung bei $T = 0$ endlich ist, - so ergibt sich:

$\lim_{T=0} A = \lim_{T=0} U = U_0$; dieser spezielle Wert von A ist aber nicht brauchbar zur Bestimmung von A für irgend eine andere Temperatur, weil die linke Seite von (I) ebenso wie die rechte Seite für $T = 0$ verschwindet. Wendet man die bekannten Regeln der Differentialrechnung an, um $\frac{dA}{dT}$ für $T=0$ zu bestimmen, so ergibt sich:

$$\lim \left(\frac{dA}{dT} \right) = \lim \left(\frac{A - U}{T} \right) = \frac{\lim \left(\frac{dA}{dT} \right) - \lim \left(\frac{dU}{dT} \right)}{1}$$

und hieraus folgt für $\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0$, aber keine Bestimmungsmöglichkeit für $\frac{dA}{dT}$

$\lim_{T=0} \frac{dU}{dT} = 0$ bedeutet nach dem Kirchhoffschen Satz (1a):

$$\lim \left(\sum c_v - \sum c_p \right) = 0 \quad (2a)$$

Dasselbe folgt auch direkt aus der Annahme, dass die Änderung der Entropie bei einer chemischen Reaktion endlich bleibt, wenn diese bei $T=0$ erfolgt. (Dies ist ja gleichwertig mit endlich).

Für irgend zwei Temperaturen T und T_1 gilt für die Entropieänderung:

$$(\Delta S)_T = (\Delta S)_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{dQ}{T} = (\Delta S)_{T_1} + \int_{T_1}^T \frac{(\sum c_v - \sum c_p)}{T} dT$$

Damit nun $\lim_{T=0} (\Delta S)_T$ endlich bleibt, muss sein:

$$\lim \left(\sum c_v - \sum c_p \right) = 0 \quad (2a)$$

Dieses Gesetz von Neumann - Kopp wird häufig fälschlicherweise als Folgerung aus dem Nernst'schen Theorem hingestellt, es folgt aber schon aus der Annahme $\lim_{T=0} \frac{dA}{dT}$ endlich.

- falls überhaupt möglich -

Zur Bestimmung von A aus thermischen Grössen brauchen wir also ein Gesetz, das über die beiden Hauptsätze hinausgeht. Nernst erkannte dieses in einer experimentellen Regel, nämlich der, dass das Berthelot'sche Prinzip $A = U$ für kondensierte Systeme umso besser stimmt, je tiefer die Temperatur ist. Er formulierte es so, dass er forderte:

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dA}{dT} \right) = 0$$

d.h. die A- und die U- kurve berühren sich bei $T = 0$ mit horizontaler Tangente. Dadurch ist dann A für jede Temperatur bestimmt.

Nernst's Genie zeigte sich darin, dass er in dieser empirischen Regel das exakte Naturgesetz erkannte und seinen Kern heraus schälte, und vielleicht noch mehr darin, dass er die allgemeine Gültigkeit und die fundamentale Bedeutung dieses Satzes, die weit über die Theorie der chemischen Reaktionen hinausreicht, erkannte.

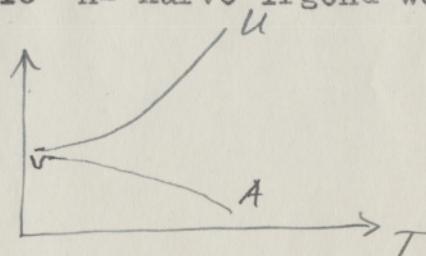
Da es ein Limesgesetz ist, ist es, - streng genommen - experimentell nie zu prüfen, es könnte etwa zwischen $T = 0$ und der jeweils erreichten Temperatur die A- kurve irgend welche Unregelmässigkeiten haben,

etwa von nebenstehender Art.

Es lässt sich aber in vielen Fällen - etwa über die spez.

Wärmen - extrapolieren, und

dann stimmt es in allen untersuchten Fällen; wo sich scheinbare Widersprüche ergaben, lag es immer an unrichtiger Extrapolation (siehe unten).



Beispiele für die Anwendung des Theorems.
=====

Bestimmung von A aus U ~~und~~ dem Verlauf von c .

Man differenziert (I) noch einmal nach T :

$$\frac{dA}{dT} + T \frac{d^2A}{dT^2} = \frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT}$$

mit (1a) ergibt das: $\frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{c}{T}$

Durch Integration erhält man:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=T} - \left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=0} = - \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (4)$$

Das zweite Glied der linken Seite von (4) verschwindet nach dem Nernstschen Theorem. Setzt man (4) in (I) ein, so erhält man:

$$A = U + T \frac{dA}{dT} = U_0 + \int_0^T c dT - T \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (5)$$

u. durch partielle Integration lässt sich dies auf die Gestalt bringen:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{\int_0^T c dT}{T^2} dT \quad (5a)$$

Anwendung auf Einstoffprobleme.

Ausdehnung eines Stoffes bei konstanter Temperatur von v_1 auf v_2

$$A = \int_{v_1}^{v_2} p dv, \quad \frac{dA}{dT} = \int_{v_1}^{v_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

bei der Differentiation sind v_1 und v_2 festzuhalten.

Aus $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{dA}{dT} = 0$ folgt $\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0$ und aus der Existenz einer Zustandsgleichung $f(p, v, T) = 0$ folgt

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0 \quad \text{also} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

wenn man noch als Erfahrungstatsache hinzunimmt, dass der Kompressibilitätskoeffizient bei $T = 0$ endlich bleibt, folgt daraus: der Ausdehnungskoeffizient geht gegen Null für $T = 0$.

v-atomtheoretisch begründbare -

Eine vielfach diskutierte Anwendung ist die Berechnung der Temperatur, bei der die Umwandlung von monoklinen in rhombischen Schwefel erfolgt. Im Umwandlungspunkt T_0 muss die Arbeit gleich Null sein, daraus bestimmt man T_0 :

$$0 = U_{T_0} - T_0 \int_0^{T_0} \frac{c_m - c_r}{T} dT$$

Nernst setzt für die Differenz der spezif. Wärmen lineare Temperaturabhängigkeit an: $c_m - c_r = 2,30 \cdot 10^{-5} \cdot T = 2a \cdot T$

$$U_{T_0} = T_0 \int_0^{T_0} 2a dT = 2a T_0^2 \quad T_0^2 = \frac{U_{T_0}}{2a}$$

für $T = 368,5$ abs. ist U_T gemessen zu $3,19$ cal. Er nimmt nun noch U als konstant an, $U_{T_0} = U_T = 3,19$ cal. So ergibt sich

$$T_0 = \sqrt{\frac{U_T}{2a}} = 373,0 \text{ abs.}, \quad t = 100^\circ \text{ Cels. } \quad \text{Z}$$

Experimentell wurde gefunden: ... $t = 95,4^\circ$ "

Diese Herleitung ist mit Recht sehr angegriffen worden, weil der Verlauf der spezif. Wärmen sicher nicht proportional der Temperatur ist; die verhältnismässig gute Uebereinstimmung muss als Zufall angesehen werden. Wollte man die Theorie sauber durchführen, so müsste man den Verlauf der spezif. Wärmen messen, die U -kurve zeichnen, mittels (I) und dem Nernst'schen Satz daraus die A -kurve konstruieren und den Schnittpunkt mit T -axe bestimmen.

vgl. Arbeiten von Künz

Die Umsetzung: $Ag + J = AgJ$. Die maximale Arbeit A kann man so messen: man baut ein elektrochemisches Element, dessen Strom reversibel durch diesen Prozess geliefert wird. Elektrische Messungen ergeben dann für irgend eine Temp. die elektromotorische Kraft E Volt und die Arbeit A :

$$A = E \cdot 96500 \text{ Voltcoulomb. (96500 ist das el. chem. Aequ.)}$$

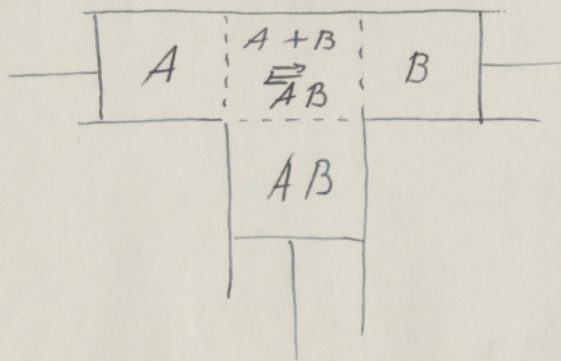
Nach (II) war $\frac{dA}{dT} = - \int_0^T \frac{c}{T} dT$ sodass (I) ergibt $U = A + T \int_0^T \frac{c}{T} dT$

Aus der Messung der spezif. Wärmen der Reaktionsteilnehmer (bezw. Debye-Formel) und der elektr. Messung von A ergibt das für

die Temperatur 288 Grad abs, den Wert $U = 15\ 014\ \text{cal.}$, während rein thermische Messungen ergaben:... $U = 15\ 100\ \text{cal.}$, eine Uebereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen.

Reaktion in der Gasphase.

Um das Nernst'sche Theorem auch auf Gasreaktionen anwenden zu können, (- die obige Formulierung (3) bezog sich nur auf kondensierte Systeme -) gehe man wie folgt vor: Man denke sich eine Reaktion $A + B = AB$ auf zwei verschiedenen Wegen ausgeführt. Einmal lässt man sie im festen Zustand ^{ver-}laufen, dann ist sie durch das Nernst'sche Theorem völlig bestimmt; das andere Mal ver-dampft man A und B, lässt die Reaktion in der Gasphase vor sich gehen und kondensiert das Reaktionsprodukt wieder. Durch Gleichsetzen der maximalen Arbeit in beiden Fällen erhält man die Aussage des Nernst'schen Theorems über die Gasreaktion. Diese möge so verlaufen (Van t'Hoff'scher Gleichgewichtskasten): Die Reakti^on



selbst verlaufe in einem Gefäss, das durch passende semipermeable Wände mit drei Reservoiren verbunden ist (s. Fig.) diese enthalten je eins der Gase unter demselben Druck, wie sein Partialdruck im Reaktionsraum ist. Die Reservoire sind durch Stempel verschlossen, mit deren Hilfe ihr Volumen beliebig verändert werden kann. Im Reaktionsraum muss ^{ni ein} ~~man noch~~ Katalysatoren ^{vorhanden} ~~annehmen~~, die bewirken, dass dort immer sofort das Reaktionsgleichgewicht sich ein-

stellt, während ~~es sich~~ im Reservoir, das AB enthält, ^{unendlich} langsam einstellt.

ein wenig Katalysator vorhanden sei, der die Drossel von AB hinten hält

Die gleichen Annahmen muss man auch bei jeder anderen Herleitung machen, da der Satz auf der Additivität der Gasentropie beruht, und dies "Gibbs'sches Paradoxon" sich auch nur mit Hilfe solcher semipermeablen Wände und Katalysatoren beweisen lässt. *(oder molekulartheoretisch!)*

Man lässt nun von A und B je ein Mol verdampfen, bringt sie dann von ihrem Sättigungsdampfdruck auf den Gleichgewichtsdampfdruck p_A^y bzw. p_B^y , und bringt dann beide Gase in die Reservoirs. Nun lässt man in geeignetem Tempo durch Verschieben der Stempel gleichzeitig ein Mol von A und von B durch die semipermeablen Wände in den Reaktionsraum treten und ein Mol AB heraus in sein Reservoir. Das Tempo beim Verschieben der Stempel wählt man so, dass im Reaktionsraum das Mischungsverhältnis von A, B, und AB unverändert bleibt. Zuletzt bringt man wieder ein Mol AB vom Gleichgewichtsdruck auf seinen Sättigungsdruck und lässt es kondensieren. Die Arbeitsbilanz ist die folgende:

Verdampfen von 1 Mol A und 1 Mol B ...: $A = RT + RT$
 $p_A^0 \rightarrow p_A^y ; p_B^0 \rightarrow p_B^y \dots \dots \dots : = RT(\ln(p_A^y p_B^y) - \ln(p_A^0 p_B^0))$
 Hineinbringen v. A u. B ins Reaktionsgemisch.: $= - 2 \cdot RT$
 Herausbringen v. AB ...: $= + RT$
 $p_{AB}^y \rightarrow p_{AB}^0 \dots \dots \dots : = RT(\ln(p_{AB}^0) - \ln(p_{AB}^y))$
 AB kondensieren lassen ...: $= - RT$

Die gesamte maximale Arbeit ist demnach:

$$RT \left\{ \ln \left(\frac{p_A^y p_B^y}{p_{AB}^y} \right) - \ln \left(\frac{p_A^0 p_B^0}{p_{AB}^0} \right) \right\}$$

Weil nun die maximale Arbeit nur abhängt vom Anfangs- und Endzustand, muss $\frac{p_A^y p_B^y}{p_{AB}^y} = K = \text{constant}$ sein (Massenwirkungsgesetz).

Setzt man die Arbeiten für beide Wege gleich, so erhält man

$$RT \left\{ \ln \frac{p_A p_B}{p_{AB}} - \ln K_p \right\} = U_{\text{fest}} - T \int_0^T \frac{c}{T} dT \quad (6)$$

(die rechte Seite nach dem Theorem von Nernst; $c = c_A + c_B - c_{AB}$)

In dieser Gleichung für die Gleichgewichtskonstante treten noch die Sättigungsdampfdrucke als Konstante auf, die mit der reinen Gasreaktion nichts zu tun haben. Nernst bestimmt diese durch Integration von (II) und (1a): $\frac{d\lambda_p}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}$ $\frac{d\lambda}{dT} = c_p - c_f$ darin ist c_f die spezif. Wärme des festen Stoffes und c_p die spezif. Wärme des Gases bei konst. Druck. Aus (1a) folgt:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T c_p dT - \int_0^T c_f dT \quad (7)$$

den bei hohen Temperaturen, bei denen die Gasreaktionen erfolgen, ist c_p konstant, es ist also $\int_0^T c_p dT - c_p T$ eine Konstante, die mit in λ_0 hineingezogen werden kann; aus (7) wird auf diese Weise:

$$\lambda = \lambda'_0 + c_p T - \int_0^T c_f dT \quad (7a)$$

Dann liefert die Clausius'sche Gleichung (II):

$$\ln \lambda_p = - \frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \ln T - \int_0^T \frac{\int_0^T c_f dT}{RT^2} dT + C \quad (8)$$

Dass bei der Integration auf der rechten Seite der Gleichung, wenn man bestimmt integrieren würde, die unteren Grenzen unendlich ergeben, ist durchaus in Ordnung, da der Dampfdruck für $T=0$ verschwindet, sein Logarithmus also unendlich wird. Für praktische Zwecke ist es aber bequemer, wie oben unbestimmt zu integrieren, und die unbestimmte Konstante C dadurch zu ^{notwendigen} modifizieren, dass man in dem Integral über die spezif. Wärmen eine untere Grenze ^($T=0$) willkürlich wählt.

Die Entartung des Gaszustandes kommt hierbei nicht in Frage, weil der Druck mit $(1/T)$ abnimmt, und bei so grosser Verdünnung die Entartung keine Rolle spielt.

Dies folgt alles aus dem ersten und zweiten Hauptsatz, die unbestimmte Konstante C , die "chemische Konstante" lässt sich auch mittels des Nernst'schen Theorems nicht bestimmen.

Gleichung (8) liefert nun:

$$\ln \frac{p_A p_B}{p_{AB}} = \frac{-\lambda_0^A - \lambda_0^B + \lambda_0^{AB}}{RT} + \frac{\sum c_p \mu T}{R} - \int_0^T \frac{\sum c_f dT}{RT^2} + \sum C \quad (8a)$$

mit $\sum C$ ist gemeint, $C_A + C_B - C_{AB}$, analog für c_p und c_f .
In (6) schreibt man noch zweckmässig (vergl. (5) u. (5a)):

$$U_f - T \int_0^T \frac{\sum c_f dT}{T^2} = U_f^0 - T \int_0^T \frac{\sum c_f dT}{T^2} \quad (6a)$$

es ist dann nämlich $U_f^0 + \lambda_0^A + \lambda_0^B - \lambda_0^{AB} = U_0$, die Wärmetönung der Gasreaktion beim absoluten Nullpunkt. Aus (6), (7a), (8a) wird nun:

$$\ln K_p = \frac{-U_0}{RT} + \frac{\sum c_p \mu T}{R} + \sum C \quad (9)$$

Hier sind alle Grössen herausgefallen, die sich auf den festen Stoff bezogen, bis auf die chemischen Konstanten. Diese lassen sich aus dem Verlauf der Dampfdruckkurven experimentell ermitteln. Um sie theoretisch zu bestimmen; gibt es mehrere Wege.

Entweder muss man eine Molekulartheorie der Verdampfung entwickeln, oder auch könnte man eine Theorie der chemischen Reaktionen selbst machen; damit hatte sich Boltzmann früher einmal beschäftigt; um dabei zu verstehen, dass sich Moleküle und nicht grosse Atomhaufen bilden, musste er annehmen, dass die Atome nur in bestimmten Richtungen aufeinander wirken. ("empfindliche Bezirke"). In der neuen Quantentheorie des Atombaus ist dies einfache Modell sehr verfeinert, statt der Untersuchungen über die empfindlichen Bezirke würde man jetzt eine Betrachtung über die über die möglichen Zustände im Molekül und ihre Energien anstellen; es muss prinzipiell möglich sein, die chemischen Konstanten auf diesem direkten Wege zu ermitteln. - Man sieht aber auch

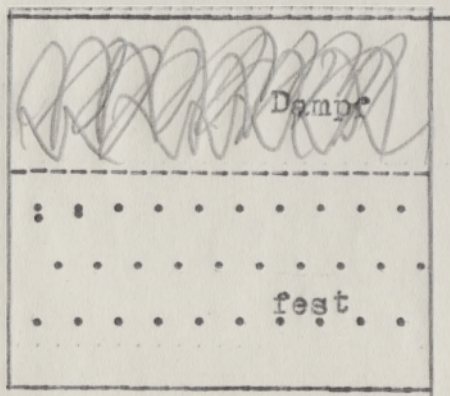
schon durch eine einfache Betrachtung an dem Boltzmann'schen Modell, dass sich die gleichen chem. Konst. ergeben wie nach den anderen Methoden.

M O L E K U L A R T H E O R I E D E S
 =====
 V E R D A M P F E N S .
 =====

Da in (9) ausser der Konst. $\sum C$ nichts vorkommt, das auf den festen Körper bezug hat, muss $\sum C$ vom speziellen Modell des Verdampfungsvorganges unabhängig sein; falls nun die Werte der C einzeln von dem Modell abhängen, wird diese Abhängigkeit so sein, dass sie in der ^{einzig} gebrauchten Kombination $\sum C$ wieder herausfällt. Es wird daher ein verhältnismässig stark idealisiertes Modell schon brauchbare Werte liefern.

1. Stark idealisiertes Modell (s. Fig.).

Im festen Körper nehmen wir anziehende Zentren an, um die die Moleküle harmonisch schwingen. Die Bewegungsgleichung des Moleküls im festen Zustand ist: $m \cdot \ddot{r} = - a^2 r$. Die anziehenden Kräfte sollen bis zu einem Radius r_0 wirken. Die potentielle Energie sei so normiert, dass sie im festen Zustand in der Gleichgewichtslage = 0 ist, dann ist sie im Gasraum gleich der Austrittsarbeit:



• = Gleichgewichtszentrum.

$$E = \int_0^{r_0} a^2 r dr = \frac{1}{2} a^2 r_0^2 = \frac{\lambda_0^*}{N}$$

λ_0^* = Austrittsarbeit pro Mol,

N = Loschmidt'sche Zahl.

Nach dem Boltzmann'schen Satz ist die Warscheinlichkeit dafür, dass ein Molekül im Volumelement $dv = 4 r dr$ ist,

$$dw = \text{Const.} \exp(-E_p/kT) \cdot dv, \quad \int dw = 1. \quad \text{Das Gesamtvolumen sei } V, \text{ die Zahl der Zentren im fest. Zust. sei } n.$$

Das Gesamtvolumen sei V, die Zahl der Zentren im fest. Zust. sei n.

die Zahl der Moleküle im festen Zustand sei n_1 ,
 " " " " " Gas- " " n_2 ,
 " " " Zentren " festen " " n_z

Dann ist nach dem Boltzmann'schen Satz $n = \int dw$, jeweils integriert von 0 bis r_0 , bzw. über das Volumen des Dampfraums v .

Also:

$$n_2 = \text{Const.} \exp(-\frac{1}{2}a^2 r_0^2 / kT) \cdot v, \quad (10)$$

$$n_1 = n_z \text{Const.} \int_0^{r_0} \exp(-\frac{1}{2}a^2 r^2 / kT) \cdot 4\pi r^2 dr.$$

Wir erhalten ein Modell des Verdampfungsvorganges, wenn wir die Zahl der Zentren gleich der Zahl der festen Atome setzen. Dazu ist freilich Folgendes zu bemerken: während im *Wirklichkeit* einwandfreien Modell alle Atome an verschiedenen Zentren sitzen müssen, liegt in unserem Ansatz nur die Annahme enthalten, dass ebenso *vielle* Atome im festen Zustand sind wie Zentren; Dabei ist es aber möglich, dass einige Zentren unbesetzt sind, während an anderen mehrere Atome sitzen, die sich gegenseitig nicht stören. Wir setzen also

$n_1 = n_z$ und $n_2 = n_g$, Zahl der Moleküle im gesättigten Dampf. Dann erhalten wir:

$$n_g = v \cdot \exp(-\frac{1}{2}a^2 r_0^2 / kT) \int_0^{r_0} \exp(-\frac{1}{2}a^2 r^2 / kT) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (10a)$$

Es ist : $\frac{1}{2} a^2 r_0^2 / kT = \lambda_0^* / RT$ sehr gross gegen 1, man kann deshalb in (10a) auch von 0 bis unendlich integrieren, und erhält:

$$\frac{n_g}{v} = e^{-\lambda_0^* / RT} \frac{a^3}{(2\pi RT)^{3/2}} \quad (10b)$$

Entsprechend der Bewegungsglg. im festen Körper: $m \cdot \ddot{r} = -a^2 r$, kann man a durch die Eigenfrequenz ν ersetzen: $a = m(2\pi\nu)^2$. Das ergibt schliesslich:

$$p = (n_g / v) \cdot kT = e^{-\frac{\lambda_0^*}{RT}} \frac{(2\pi m)^{3/2} \nu^3}{(2\pi kT)^{3/2}} \quad (10c)$$

Diese Gleichung wird mit (8) verglichen, dazu muss man noch die Integration über die spezif. Wärmen in (8) durchführen; man benutzt dazu die Einstein'sche c_v Formel. So erhält man:

$$\int_0^T \frac{\int_0^T c_p dT}{RT^2} = (1/RT) \cdot \frac{1}{2} N h \nu + 3 \cdot \ln T - \ln (h^3 \nu^3) + \ln k^3,$$

sodass (8) mit $c_p = \frac{5}{2} R$ lautet:

$$\ln p = -\left(\frac{\lambda_0 + N \frac{h \nu}{2}}{RT}\right) - \frac{1}{2} \cdot \ln T + \ln \left(\frac{h^3 \nu^3}{k^3}\right) + C,$$

und die molekulartheoretische Formel (10c) heisst (10d)

$$\ln p = -\left(\frac{\lambda_0^*}{RT}\right) - \frac{1}{2} \cdot \ln T + \ln \left(\frac{\sqrt{3} (2\pi m)^{3/2}}{k^{1/2}}\right).$$

Die Einstein'sche c- Formel könnte man auch als Ausdruck der Erfahrung ansehen; man benutzt dann bei der ganzen Rechnung

1. die (gemessenen) spezif. Wärmen
2. die klassische Thermodynamik
3. die " Statistik *bei hohen Temperaturen*

durch Vergleich der beiden Formeln (10d) ergibt sich:

$$\lambda_0^* = \lambda + N \frac{h \nu}{2}$$

$$C = \ln \frac{(2\pi)^{3/2} R^{5/2}}{N^4 h^3} + \frac{3}{2} \ln M \quad (M = m \cdot N)$$

$$C = C_0 + \frac{3}{2} \ln M$$

C_0 ist eine universelle Konstante, ihr Zahlwert ist

$$C_0 = 10,17 \text{ CGS.}$$

Nernst gibt die chemische Konstante so an, dass er (8) mit dem dekadischen Logarithmus ~~schreibt~~ schreibt und p in Atm. misst, in

diesen Einheiten gemessen ist $C_0 = 1,587$.

Mit Hilfe der Theorie der Spektren lässt sich C sehr genau bestimmen. Es ist nämlich die mit grosser Präzision gemessene Rydbergkonstante $K = (1/h^3) \cdot 2\pi^4 e^4 \mu = \frac{2\pi^4 E^4 \mu}{N^4 h^3}$,
darin sind e die Ladung,

μ die Masse des Elektrons;

E das elekt. chem. Äquivalent.

Danach ist $C_0 = \ln(2^{1/2} R^{1/2} K) - \ln(\pi^{1/2} E^4 \mu)$. (11a)

Darin tritt an nicht direkt messbaren und nicht genau bekannten Grössen nur die Masse des Elektrons auf, und zwar in der ersten Potenz, während N in der 4. und h in 3. Potenz in (11) auftraten.

In (11) ist noch bemerkenswert, dass die Ablösungsarbeit λ_0 nicht gleich der Verdampfungswärme ist, sondern um den Betrag $\frac{1}{2} \cdot N \cdot h \nu$ grösser, d.h. die potentielle Energie im Gaszustand ist um $\frac{1}{2} \cdot h \nu$ grösser als $\lambda_0 N$ gegenüber dem festen Zustand. Man kann hierin einen *Hinweis auf* Beweis für die Existenz der Nullpunktsenergie sehen. (*Beweis durch Isotopen*) s. Anhang I.

Weiter ist noch zu bemerken, dass λ_0 garnicht genau gleich der Verdampfungswärme ist, sondern um den Betrag $c_p T - \int_0^T c_p dt$ grösser ist (vgl. (7) u. (7a)). Aber dieses Glied ebenso wie das Glied $\frac{1}{2} \cdot h \nu$ werden beim Vergleich der thermodynamischen mit der molekulartheoretischen Formel durch RT dividiert, sind also bei hoher Temperatur belanglos.

Bei unatomigen
gesättigten Dampf keine
Sauerstoffung (vgl. S. 11)
daher $c_p T - \int_0^T c_p dt = 0$

Dies einfache Modell gibt ^{aus} schon den Unterschied im Dampfdruck einer Verbindung und eines Gemisches (feste Lösung) mehrerer Stoffe. 1. Feste Lösung: Stoff A und Stoff B ~~etwa~~ in gleicher Menge. Die A- und die B- Moleküle können an jedes Zentrum gebunden werden, also ist für jeden Teilnehmer n_z doppelt so gross wie im reinen Zustand, daraus folgt nach (10) und (10b):

✓ Ideale Mischung (rote Moleküle) S. 120.

Der Dampfdruck ist über der Lösung halb so gross, wie über dem reinen Stoff. 2. Verbindung: Die Gleichgewichtslagen für A können nicht von B Molekülen eingenommen werden, der Dampfdruck ist also derselbe wie über dem reinen Stoff.

2. Wir wollen jetzt ein weniger idealisiertes Modell benutzen, indem wir nicht mehr annehmen, dass die einzelnen Atome streng harmonisch schwingen, und ausserdem keinerlei Annahmen über die Anzahl der Zentren im festen Zustand machen, sondern nach den Methoden der statistischen Mechanik den wahrscheinlichsten Zustand bestimmen.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Koordinate des i -ten N Atoms zwischen den Grenzen q_i und $q_i + dq_i$ liegt, der Impuls zwischen p_i und $p_i + dp_i$ liegt, ist:

$$dW = I \cdot \exp(-E/kT) \cdot dp_1 dp_2 \dots dp_{3N} dq_1 dq_2 \dots dq_{3N}$$

darin ist E die Gesamtenergie, eine Funktion aller p_i und q_i . Die Konstante I wird so gewählt, dass das Integral: $\int dW$ über den ganzen Phasenraum gleich 1 wird. Die potentielle Energie normieren wir wieder so, dass sie im festen Zustand ^{bei Ruhe} gleich Null ist, dann ist sie im Gasraum $= \varphi = \lambda \nu N$. Für die Energie ~~Mei~~ Atome im festen Zustand ist die Energie die folgende: wir nehmen an, dass bei der Verrückung eines Atoms die rücktreibende Kraft proportional der Verrückung ist. Die potentielle Energie ist dann eine Funktion zweiten Grades in den Lagekoordinaten der festen Atome:

$$E = \sum_{i,k=1}^{3N} a_{ik} q_i q_k + \sum_{i=1}^{3N} b_i q_i + c.$$

In solchen Fällen lassen sich die Koordinaten linear so transformieren: $q'_k = f(q)$, dass die potentielle Energie eine

reine Quadratsumme der neuen Koordinaten wird: $E_{pot} = \sum_1^{3n'} \frac{1}{2} (2 \tilde{v}_i)^2 q_i'^2$
 und die kinetische Energie wird: $\frac{1}{2} \sum_1^{3n} \dot{q}_i'^2 = \frac{1}{2} \sum_1^{3n} p_i'^2$. p' ist wieder
 definiert als $\frac{\partial \epsilon_{kin}}{\partial \dot{q}_i'}$. Ausserdem kann man noch die Transformation
 so einrichten, dass die Transformationsdeterminante = 1 wird,
 also dass Produkt der Differentiale in sich übergeht:

$$dq_1 \dots dq_{3n} dp_1 \dots dp_{3n} = dq_1' \dots dq_{3n}' dp_1' \dots dp_{3n}'$$

Im Gaszustand seien n Atome, im festen Zustand $n' = N - n$ Atome.
 Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die ersten n Atome im Gaszustand
 sind, die anderen im festen, ist:

$$W' = I. \int \exp\left(-\frac{1}{kT} \cdot (n \cdot \varphi_0 + \sum_{i=1}^{3n} \frac{1}{2} \cdot \frac{p_i^2}{m})\right) \cdot dp_1 \dots dp_{3n} dq_1 \dots dq_{3n}$$

mal $\prod_{i=1}^{3n'} \int \exp\left(-\frac{1}{kT} \cdot \left(\frac{1}{2} (2 \tilde{v}_i)^2 \cdot q_i'^2 + \frac{1}{2} \cdot p_i'^2\right)\right) \cdot dp_i' dq_i'$

$$W' = I. (2 m k T)^{\frac{3n}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{kT} \cdot n \varphi_0\right) \cdot V^n \cdot (2 \pi k T)^{\frac{3n'}{2}} \cdot \prod_{i=1}^{3n'} \frac{(2 \pi k T)^{\frac{1}{2}}}{2 \tilde{v}_i}$$

$$W' = I. (2 m k T)^{\frac{3n}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{1}{kT} \cdot n \varphi_0\right) \cdot V^n \cdot \left(\frac{k T}{2 \pi m}\right)^{\frac{3n'}{2}} \cdot \tilde{V}^{3n'} \quad (12)$$

Darin ist \tilde{V} der geometrisch Mittelwert aller v_i .

Bei dieser Herleitung hatten wir vorausgesetzt, dass die
 Atome im festen Körper um eine bestimmte Gleichgewichtslage
 schwingen, also in fester Weise angeordnet sind. In Wirklichkeit
 werden sie aber immer ihre Plätze wechseln (Diffusion bezw. Ver-
 dampfung und erneute Kondensation). Die Zahl der möglichen An-
 ordnungen der n' Atome im festen Körper ist: $n'!$, da alle gleich
 wahrscheinlich sind, gilt statt (12) :

$$W'' = n'! \cdot W' \quad (12a)$$

Damit haben wir die Wahrscheinlichkeit für einen Mikrozustand
 gewonnen (die Atome in einer bestimmten Numerierung). Vertauscht

man die festen und gasförmigen Atome untereinander, (das geht bekanntlich auf $N!/n!.n'!$ verschiedene Weisen) so erhält man denselben makroskopischen Zustand; für diesen erhält man also die Wahrscheinlichkeit:

$$W = \frac{N!}{n!.n'!} W'' \quad (12b)$$

Hierbei haben wir angenommen, dass die Gleichgewichtslagen im Körper starr sind, d.h. dass der Körper seine Form nicht ändert, Würden wir Formänderungen zulassen, so kämen dadurch noch die Abhängigkeit des Dampfdrucksvon der Oberflächenspannung herein. Die thermodynamische Behandlung ergibt, dass wir sie hier ausser Acht lassen können.

Der wahrscheinlichste Wert für n ist der, für den

$$\frac{dW}{dn} = 0 \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln W}{dn} = 0$$

Setzt man noch nach der Stirling'schen Formel $\ln(n!) = n \cdot \ln(n) - n$ so erhält man:

$$\frac{d \ln W}{dn} = - \ln n + 1 - 1 - \frac{1}{2} \frac{h^3}{kT} + \ln V + \frac{3}{2} \ln(2\pi m) + \frac{3}{2} \ln kT - 3 \ln kT + 3 \ln \tilde{v} = 0.$$

Das gibt:

$$p = kT \cdot \frac{n}{V} = \frac{(2\pi M)^{3/2} \cdot \tilde{v}^3}{N \cdot (RT)^{3/2}} \cdot \exp(-\lambda_0/RT) \quad (12c)$$

Dies ist wieder genau die Gleichung (10c) mit dem Unterschied, dass statt V der geometr. Mittelwert der V_i steht; integriert man in der thermodyn. Formel für p über die spezif. Wärmen nach der Debye-Formel (verschied. v), so erhält man für C denselben Wert.

1/2 für mehratomige Moleküle!

Bei diesem Modell tritt wieder genau so der Unterschied zwischen Verbindung und fester Lösung auf. 1. Feste Lösung: etwa 2 Komponenten mit n bzw. n' Atomen. Für jede Sorte sind die Anordnungsmöglichkeiten im festen Körper wesentlich vermehrt; da jedes Atom der einen Sorte mit den Atomen der anderen die Plätze tauschen kann. Aus Gl. (12a) wird dann: $W'' = (n' + n)! \cdot W'$. Das Mischungsverhältnis $n : n'$ sei x . Führt man dann wie oben die Rechnung durch, so ergibt sich, dass der Dampfdruck des ersten Stoffes um das $(1+x)$ -fache erniedrigt wird. Diese Formel gilt nur dann genau, wenn die beiden Stoffe chemisch gleichwertig sind, und nur theoretisch irgendwie unterscheidbar gemacht worden sind. (Einstein's rot und weiss gefärbte Atome). Andernfalls würden verschiedenen Anordnungen im festen Zustand verschiedene makroskopische Zustände entsprechen, etwa verschiedener Energie.

⁽²⁾ bleibt das systematische von der Vertauschbarkeit herrührende Glied erhalten. Die Formel ist auch im Fall nicht-idealer Lösungen zu ziehen.

C bei Nachrechnungen
Atomekaten 5.20a

Zusammenhang zwischen der chemischen Konstanten

und der sogenannten Entropiekonstanten, d.h. dem

geeignet gewählten Nullpunkt der Entropie.

Aus $dS = (1/T) \cdot (du + p \cdot dv)$ folgt für das ideale Gas durch unbestimmte Integration:

$$S_{ges} = R \cdot \ln v + c_v \cdot \ln T + S_0, \quad (13)$$

darin hat S_0 zunächst noch keine physikalische Bedeutung, es hängt noch ab von der Wahl des Nullzustandes, z.B. wäre der Null-

Die chemische Konstante bei mehratomigen Molekülen.

Bei mehratomigen Molekülen muss man in Glg. (12) noch die Freiheitsgrade der Rotation und evtl. der Schwingung der Atome im Molekül berücksichtigen. Im Falle der Rotation ist die Energie gleich

$E = \frac{1}{2} \sum J_i \cdot \omega_i^2$, wo die J die Hauptträgheitsmomente und die ω die Winkelgeschwindigkeiten um die Hauptachsen sind. Nun sind aber die Winkel um die Hauptachsen und die zugehörigen Impulse $\frac{\partial E}{\partial \omega_i}$ keine

kanonischen Koordinaten (sie sind nicht durch die Hamiltonschen kan. Glgen. miteinander verknüpft), und nur für diese gilt der e-Satz. Man muss also andere Koordinaten wählen, etwa die Eulerschen Winkel und die zugehörigen Impulse. Man erhält dann in (12) noch den Faktor:

$$\int \exp(-E/kT) \cdot E(\varphi, \psi, \vartheta, p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta) \cdot d\varphi d\psi d\vartheta dp_\varphi dp_\psi dp_\vartheta \quad (12d)$$

zu integrieren ist über die Impulse von Null bis Unendlich, über

über φ und ψ " Null " 2π

über ϑ " Null " π

geht man nun von diesen Impulsen zu den Winkelgeschwindigkeiten über so wird aus dem Integral (12d):

$$\int \exp(-E/kT) \cdot \frac{1}{2} \sum J_i \omega_i^2 \cdot d\varphi d\psi d\vartheta \frac{\partial(p_\varphi, p_\psi, p_\vartheta)}{\partial(\omega_1, \omega_2, \omega_3)} d\omega_1 d\omega_2 d\omega_3$$

die Transformationsdeterminante ist :

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ \sin\varphi \sin\vartheta & \cos\varphi \sin\vartheta & \cos\vartheta \\ \cos\varphi & -\sin\varphi & 0 \end{vmatrix} = \sin\vartheta$$

Das Integral liefert also zu (12) den Faktor:

$$2 \cdot 2\pi \cdot 2\pi \cdot \prod_{i=1}^3 (2\pi kT)^{1/2} J_i^{1/2} .$$

Auf diese Weise erhält man durch Vergleich der molekulartheoretischer und der thermodynamischen Dampfdruckformel für die chemische Konstante des mehratomigen Gases:

$$C = C_e + \sum_1^3 \ln \frac{(2\pi k J_i)^{1/2}}{h} + \ln 8\pi^2$$

bezw. für das zweiatomige Molekül mit einem Freiheitsgrad weniger, (ψ ist unbestimmt):

$$C = C_e + \ln \frac{(2\pi k J)^{3/2}}{h^2} + \ln 4\pi$$

darin ist C_e die chem. Konstante des einatomigen Gases.

Berücksichtigt man noch die Schwingungen der Atome ~~und~~ im Molekül, so erhält man noch das Zusatzglied $\sum \ln (k/h\nu_i)$.

Gas	Chemische Konstante
einatomig	$\ln k + \ln \frac{(2\pi km)^{3/2}}{h^3}$
zweiatomig	" + " + $\ln 4\pi + \ln \frac{(2\pi k J)^{3/2}}{h^2}$
mhratomig	" + " + $\ln 8\pi^2 + \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} (J_1 J_2 J_3)^{1/2}}{h^3}$
mehratomig und Schwinggen	$\ln k + \ln \frac{(2\pi km)^{3/2}}{h^3} + \ln 8\pi^2 + \ln \frac{(2\pi k)^{3/2} (J_1 J_2 J_3)^{1/2}}{h^3} + \sum \ln (k/h\nu_i)$.

zustand für $S_0 = 0$: der Zustand $T = 1, v = 1$.

Wählt man als Nullpunkt der Entropie die Entropie des festen Stoffes bei $T = 0$, (diese ist nach dem Nernst'schen Theorem für alle Modifikationen und für jeden Druck dieselbe, da $(\Delta S)_{T=0} = 0$ für alle Umwandlungen) also:

$$S_{\text{fir}} = \int_0^T \frac{dQ}{T} = \int_0^T \frac{c_f}{T} dT, \quad (13a)$$

so wird für das ideale Gas

$$S_g = S_f + \lambda/T. \quad (13b)$$

Berücksichtigt man (7a), so erhält man einerseits:

$$S_g = \int_0^T \frac{c_f}{T} dT + \frac{\lambda}{T} + c_p - \frac{1}{T} \int_0^T c_f dT.$$

und andererseits nach (13) :

$$\begin{aligned} S_g &= R \cdot \ln v + c_v \ln T + S_0 \\ S_g &= -R \cdot \ln p + R \cdot \ln R + R \cdot \ln T + c_v \ln T + S_0 \end{aligned}$$

Kombiniert man diese beiden Gleichungen und löst nach p auf, so erhält man (vergl. (5) u. (5a)):

$$\ln p = \frac{-\lambda}{RT} + \frac{c_p}{R} \ln T - \frac{1}{T} \int_0^T \frac{c_f dT}{RT} + \frac{R \cdot \ln R + S_0 \cdot \bar{c}_p}{R},$$

also die chemische Konstante:
$$C = \frac{R \cdot \ln R + S_0 \cdot \bar{c}_p}{R} \quad (14)$$

bezw. die Entropiekonstante:
$$S_0 = R \cdot C - R \cdot \ln R + c_p \quad (14a)$$

Für das einatomige Gas mit $c = 5/2 \cdot R$

$$\text{und } C = 3/2 \cdot \ln(2\pi m) + 5/2 \cdot \ln k - 3 \cdot \ln h$$

folgt:
$$S_0 = 5/2 \cdot R + 3/2 \cdot R \cdot \ln(2\pi mk) - R \cdot \ln N - 3 \cdot R \cdot \ln h.$$

Wir wollen jetzt eine neue Methode anwenden, um die Abhängigkeit der chem. Konstanten von der Masse (bzw. von den Trägheitsmomenten) der Moleküle und der Grösse h zu berechnen. Wir wollen es auf die Weise machen, dass wir ein Stück eines Körpers der sich bei so tiefer Temperatur befindet, dass die Schwingungen eingefroren sind, in mehrere Stücke zerbrechen, und die dabei auftretende Entropieänderung berechnen. Es wird sich ergeben, dass die Entropieänderung dieselbe ist wie die, die wir aus unserer alten Formel für die Entropiekonstante berechneten. Um die Entropieänderung bei tiefer Temperatur zu berechnen, machen wir folgenden Umweg: wir erwärmen das ganze Stück von der tiefen Temperatur auf eine so hohe, dass wir klassisch rechnen können, zerbrechen dann das Stück und kühlen die einzelnen Stücke wieder ab. Die Entropieänderung bei tiefer Temperatur setzt sich dann zusammen aus der Entropieänderung bei hoher Temp. und derjenigen, die bei Erwärmen und beim Abkühlen eintritt.

Bei dieser Ableitung benutzen wir genau so wie früher von der Quantentheorie nur die Formel für die spezif. Wärmen von Resonatoren (Ausdruck der Messungsergebnisse) und die statistische Mechanik bei hoher Temp.

BERECHNUNG DER ENTROPIEAENDERUNG BEI HOHER TEMPERATUR.

Wir beschränken uns zunächst auf den eindimensionalen Fall.

Fortsetzung S. 23.

~~soll der Faktor (n-1) ein Faktor (n-0) auftritt wegen der 6 (rotatorischen und translatorischen) Freiheitsgrade, die keine endliche Frequenz haben.~~

~~Berücksichtigung der Translation.~~ Damit die Entropie endlich bleibt, nehmen wir an, dass die Stücke in einem (eindimensionalen) Kasten von endlichem Volumen V eingeschlossen sind. Zunächst soll die Entropieänderung bei hoher Temperatur bestimmt werden. Am bequemsten berechnet man die Änderung der freien Energie: F .

$$F = - kT \cdot \ln \left(\int \exp(-E/kT) \cdot dq_1 \dots dp_{3n} \right) = kT \cdot \ln J_n \quad (17)$$

Fügen wir nun zwei Stücke mit n_1 bzw. n_2 Atomen und den Massen:

$M_i = m \cdot n_i$ zusammen, so ist

$$\Delta F = kT (\ln J_{n_1} + \ln J_{n_2} - \ln J_{n_1+n_2}) \quad (17a)$$

Für das eindimensionale Modell ist :

$$J_{n_i} = \exp(-W_i/kT) \int \exp\left(-1/kT \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{p_A^2}{M}\right) \cdot dp_1 \cdot dq_1 \cdot \int \exp(E_S/kT) \cdot dq_2 \cdot dq_3 \cdot dp_2 \cdot dp_3$$

darin ist W_{n_i} die Energie, die in der gegenseitigen Anziehung im festen Körper steckt, die Änderung $U = W_{n_1} + W_{n_2} - W_{n_1+n_2}$ ist die (negative) Arbeit, die beim Zerbrechen von den Stücken geleistet wird. E_S ist die Energie der Schwingungen. Die Integration liefert

$$J_{n_i} = (2\pi M_i kT) V \cdot \frac{(kT)^{n_i-1}}{\prod v_i} \cdot \exp(-W_i/kT) \quad (17b)$$

So erhält man nach (17):

~~F = -kT \ln J_n~~

$$\Delta F = - kT \cdot \left(-\frac{1}{2} \cdot \ln(2\pi m kT) + \frac{1}{2} \cdot \ln(n_1 + n_2) - \frac{1}{2} \cdot \ln(n_1 n_2) - \ln V + \ln kT + \ln \frac{\prod v_i^{n_1+n_2}}{\prod v_i^{n_1} \prod v_i^{n_2}} - U/kT \right) ;$$

X

Wegen $\Delta F = U - T \cdot \Delta S$ ergibt dies:

$$\Delta S = -k \cdot \ln\left(\frac{1}{2^5 \cdot kT}\right)^{1/2} + \frac{1}{2} \cdot \ln\left(\frac{n_1 + n_2}{n_1 n_2}\right) - k \ln V + k \ln kT + k \ln \frac{\bar{v}_1^{n_1} \bar{v}_2^{n_2}}{\bar{v}_i^{n_1+n_2}} \quad (17c)$$

K/
V

Setzt man die ~~z~~^{in Anhang} berechneten Frequenzen: $\frac{T}{T'} = n^{\frac{1}{2}} \gamma_0^{n-1}$ wieder ein, so ergibt sich:

$$\Delta S = k \cdot \left(\frac{1}{2} \ln(kT/2^5 m)\right) - k \ln V v_0 \quad (17d)$$

Bei hoher Temperatur ist die Entropieänderung also ^{un} ~~na~~abhängig von der Grösse der Stücke. Um daraus die Änderung bei tiefer Temperatur T' zu erhalten, müssen wir ~~den~~ Prozess über einen Umweg verlaufen lassen. Wir erwärmen die Stücke M und M von T' auf eine hohe Temperatur T und setzen sie bei dieser hohen Temp. zusammen, kühlen dann das zusammengefügte Stück M wieder ~~ba~~ auf T:

$$(\Delta S)_{T'} = \int_{T'}^T \frac{c_1 + c_2}{T} dT + (\Delta S)_T + \int_T^{T'} \frac{c_{12}}{T} dT \quad (18)$$

T' wählen wir so tief, dass die Energie der Schwingungen schon zu Null geworden ist, aber andererseits so hoch, dass wir für die Energie der Translation noch $\frac{1}{2} \cdot kT$ setzen können (Gleichverteilungssatz). Bei der Integration über die spezif. Wärmen benutzen wir wieder für den Schwingungsanteil die Planck-Einstein Formel, wir können dabei statt von T' bis T auch von 0 bis T integrieren. So erhalten wir:

$$\begin{aligned} \int_{T'}^T c_{12}/T \cdot dT &= \frac{1}{2} \cdot k \cdot \ln(T/T') + \int_{T'}^T (c_{12}^{(s)}/T) dT && (s) = \text{Schwingungen} \\ &= \frac{1}{2} \cdot k \cdot \ln(T/T') + k \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} (1 - \ln(h\nu/kT)) \end{aligned}$$

In (18) eingesetzt gibt das, wenn man das oben berechnete Produkt der Frequenzen benutzt,

$$(\Delta S)_{T'} = (\Delta S)_T + \frac{1}{2}k \cdot \ln(T/T') - k \cdot (1 - \ln(h^2/kT)) + \frac{1}{2}k \cdot \ln(n_1 + n_2) - \frac{1}{2}k \cdot \ln n_1 n_2 \quad (18a)$$

und, mit Berücksichtigung von (17d):

$$(\Delta S)_{T'} = \frac{1}{2}k \cdot \ln \frac{2^2 M_1 k T}{(2^2 M_1 k T)(2^2 M_2 k T)} \cdot h^2 - k \cdot \ln V - k \quad (18b)$$

Bei tiefer Temp. tritt also wieder das charakterist. Glied: $\ln(n_1 + n_2) - \ln n_1 n_2$ auf, das von der Grösse der Stücke abhängt.

Wir erhalten auch so wieder den gleichen Wert der chem. Konstanten. Wir hatten nämlich für die Entropie eines Gases, in dem die inneren Freiheitsgrade "eingefroren" sind, unter Benutzung des berechneten Wertes der chemischen Konstanten die Gleichungen (13), (14a) und die ^{darauf}folgenden Formeln erhalten. Wir müssen sie so modifizieren, dass wir das Gas eindimensional annehmen, und es nur aus einem Teilchen von der Masse M besteht. Dann erhalten wir:

$$S = k \cdot \ln V + \frac{1}{2}k \cdot \ln T + 3/2 \cdot k + \frac{1}{2}k \cdot \ln(2 M k) - k \cdot \ln h \quad .$$

Das gibt für ΔS wieder genau die Gleichung (18b). Eine ganz analoge Formel erhält man für das dreidimensionale Modell.

verläuft die Rechnung im dreidimensionalen Fall,

=====

D I E V E R S C H I E D E N E N F O R M U L I E R U N -

=====

G E N D E S T H E O R E M S .

=====

Die Nernst'sche Fassung heisst für die Entropie:

Für Systeme von endlichem Volumen ist bei $T = 0$ die Entropieänderung Null für alle isothermen Prozesse. Der Zusatz isotherm zeigt, wie der Grenzübergang: T gegen Null gemeint ist.

Dabei ist es noch frei, für jedes chem. Element die Entropie für irgend eine Temp., Modifikation, einen Druck willkürlich gleich Null zu setzen. Dann ist sie für alle Zustände und Modifikationen durch das Nernst'sche Theorem bestimmt. Bei $T = 0$ ist sie nämlich :

$$S_i = \int_0^T (c_i / T) dT ,$$

unabhängig von Modifikation und Druck. Für ein beliebiges System ist sie dann: $S = \sum_i \nu_i S_i^{(0)}$, worin die Anzahl der Mole des Elements mit dem Index i ist.

Die Formulierung von Planck ist: Für chemisch homogene Körper von endlicher Dichte ist der Grenzwert der Entropie Null im Limes $T = 0$. Dies bedeutet eine Erweiterung in dem Sinne, dass dadurch die Entropiekonstante festgelegt wird; stellt man noch die Forderung, dass für endl. Temp. die Entropie nicht unendlich wird, so ist in der Planckschen Fassung die Aussage: spez. Wärmen gehen gegen Null enthalten. Die Nernstsche Fassung lässt noch die Möglichkeit offen, dass die Entropie bei $T = 0$ unendlich wird, es soll nur die Entropieänderung gegen Null gehen. Für die spez. Wärmen liegt darin nur das Neumann-Koppsche Gesetz, das aber, wie wir oben

gezeigt haben (Gl. 2a), auch schon aus dem zweiten Hauptsatz folgte unter der viel schwächeren Zusatzannahme, dass die Entropieänderung bei $T = 0$ nicht unendlich wird.

Der Zusatz: "für chemisch homogene Körper" in der Planckschen Formulierung bedeutet aber eine wesentliche Einschränkung gegenüber der Nernst'schen; es würde z.B. nicht die Gültigkeit des Nernstschen Theorems für feste Lösungen gefordert werden. Wir kommen unten noch darauf zurück.

ABLEITBARKEIT DES THEOREMS AUS
=====

ALLGEMEINEN PRINZIPIEN.
=====

Inwieweit ist das Theorem ein Quantensatz ?

Die einfachste Herleitung aus der Quantentheorie wäre folgende: man definiert die Entropie als $S = k \cdot \ln W$. Darin ist W die Zahl der Komplexionen. Beim abs. Nullpunkt sind alle Atome im Zustand kleinster Energie, nach der Quantentheorie gibt es nur einen solchen, also wird $W = 1$ d.h. $S = 0$ für $T = 0$. Das ist die Planck'sche Formulierung des Theorems. Dagegen ist aber einzuwenden, dass dieses Verfahren, die Wahrscheinlichkeit als ganze Zahl zu definieren, sehr formal ist und physikalisch schwer zu verstehen; damit auch diese Herleitung.

Besser verständlich ist schon die Herleitung des Theorems in der Nernst'schen Fassung, wo man sich auf die Berechnung der Entropieänderung beschränkt. Definiert man die Entropie als S gleich k mal dem Logarithmus des vieldimensionalen Volumens des Phasenraums, so folgt:

$$S = k \cdot \ln \frac{V_a}{V_e}$$

($a = \text{Anfang}$, $e = \text{Ende}$). Die vieldimensionalen Volumina reduzieren sich bei $T = 0$ auf h hoch Anzahl der Freiheitsgrade. Das Verhältnis beider wird danach gleich 1, also $S = 0$.

Wie Einstein auf dem Solvay - Kongress 1911 zeigte, ist das Theorem aber doch kein reiner Quantensatz. Es lässt sich nämlich herleiten aus einem Satz, der in seinem Charakter den

beiden Hauptsätzen sehr nahe steht: dem Prinzip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes der Temperatur, wenn man noch h hinzunimmt den Satz, dass die spezif. Wärmen für $T = 0$ gegen Null konvergieren. D

1. Das Unerreichbarkeitsprinzip: " es ist prinzipiell nicht möglich, durch irgend einen ^{irreversiblen} Prozess ein endliches System auf den Nullpunkt abzukühlen " lässt sich nicht herleiten aus den beiden Hauptsätzen, sondern stellt ein unabhängiges Postulat dar,

2. Den c = Satz könnte man als weitere Erfahrungstat-sache ansehen, oder auch als Resultat der Quantentheorie, die also nur in dieser Form für das Nernst'sche Theorem benötigt wird.

Beweis: man betrachte ^{reversible} eine Reaktion, die bei konstanter Temperatur in dem Sinne verläuft, dass dabei von aussen Wärme aufgenommen wird. Die Entropieänderung sei S , dann ist $Q = T.S = A - U$ die von aussen aufgenommene Wärme. Lässt man den selben Prozess in adiabatischer Hülle verlaufen, so wird dabei das System sich abkühlen. Werden dm Mole umgesetzt, so möge sich die Temperatur um $-dT$ ändern. Ist c die spezif. Wärme, so ist $-c.dT = dQ = dm.T.S$. Der Nullpunkt könnte nun erreicht werden durch Umsetzung einer endlichen Substanzmenge, wenn das Integral

$$m = \int_0^T \frac{dm}{dT} dT = - \int_0^T \frac{c}{T.S} dT$$

endlich bleibt, bei beliebiger Anfangstemperatur T .

Damit das Integral nicht konvergiert, muss für T gegen Null S/c konstant bleiben oder selbst gegen Null gehen. Nimmt man den $c =$ Satz hinzu, so folgt daraus: die Entropieänderung S geht gegen Null, die Nernst'sche Fassung.

Das Unerreichbarkeitsprinzip wäre auch nach der klassischen Theorie (Dulong-Petit'sches Gesetz) erfüllt, ^{da hier} wenn nur die Entropieänderung bei $T = 0$ nicht unendlich ^{bleibt} wird. In diesem Fall brauchte das Nernst'sche Theorem nicht notwendig zu gelten.

Es wäre vielleicht zweckmäßiger, das Unerreichbarkeitsprinzip als 3. Hauptsatz zu bezeichnen und nur den durch Hinzuahme der Quantentheorie folgenden Satz von dem Nullwerden der Entropieänderung bei $T=0$ als Nernst'sches Theorem zu bezeichnen.

GÜLTIGKEITSGRENZEN.

Es gibt nun einige Fälle, in denen scheinbar das Theorem nicht gilt. Am meisten diskutiert ist der Fall der festen Lösungen. Man hat lange geglaubt (bezw. glaubt noch), dass hier das Theorem nicht gültig sei, es zeigt sich aber, dass bei richtiger Behandlung des Problems die Gültigkeit des Nernst'schen Theorems unmittelbar ersichtlich ist.

Mischt man zwei Stoffe, die einander sehr ähnlich sind, und die im reinen Zustand den Sättigungsdampfdruck p_1 bzw. p_2 haben, in dem Verhältnis, dass ein Mol des Gemisches x_1 Mole des ersten und x_2 Mole des zweiten Stoffes enthält, so gilt der Erfahrungssatz, dass der Partialdruck jeder Komponente über dem Gemisch $= x_i p_i$ ist. Wie dies theoretisch zu verstehen ist, hatten wir auf Seite 20 oben abgeleitet; streng gilt die Formel nur für die "weissen und rot gefärbten" Moleküle. Um die Entropieänderung beim Mischen solcher "verschiedenen" Stoffe zu berechnen nehmen wir die Mischung reversibel durch isotherme Destillation vor. Wir verdampfen die reinen Stoffe, bringen sie auf ihren Partialdruck, den sie über dem Gemisch haben, und bringen dann

die Gefässe mit reinem Stoff mit dem Gefäss in Verbindung, das das Gemisch und seinen gesättigten Dampf enthält; die Gefässe seien durch semipermeable Wände verbunden. Nun mischt man den Dampf auf diesem Wege und kondensiert das Gemisch. Die maximale Arbeit ist dabei:

1. bei Verdampfen $A = x_1 RT + x_2 RT.$
 2. beim Ueberführen vom Sättigsdampfdruck p_i
auf den Part.druck $x_i p_i$ $A = - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$
 3. beim Kondensieren der Mischung . . $A = - (x_1 + x_2) RT.$
- insgesamt also $A = - RT \sum_i x_i \ln x_i$. Da hierbei die Energieänderung $U = 0$ ist (chem. gleiche Atome), so ist die Entropieänderung $S =$

$$S = \frac{dA}{dT} = \frac{A - U}{T} = R \sum_i (-x_i \ln x_i) \quad (19)$$

Da diese unabhängig von der Temperatur ist, wird sie auch für $T = 0$ vorhanden sein. Das Theorem ist also hier scheinbar nicht gültig. Für den gesättigten Dampf bis $T = 0$ die Gasgesetze anzuwenden, ist durchaus gerechtfertigt, denn wegen der exponentiellen Abnahme des Dampfdrucks kommen keine Entartungen in Frage.

Man könnte gegen die Herleitung diese Herleitung von (19) einwenden, dass es unzulässig ist, in diesem Fall noch mit semipermeablen Wänden zu arbeiten; es ist prinzipiell unmöglich, auf diese Weise die weiss und rot gefärbten Moleküle zu trennen. Aber etwas detaillierter würde man gegen das Nernst'sche Theorem so argumentieren:

Es gilt (19) sicher bei hoher Temperatur, (19) ist auch sicher ein dem Ausdruck für die Entropie eines Gemisches von

chemisch verschiedenen Stoffen enthalten. Man erhält S für tiefe Temperaturen, durch Integration über die spezif. Wärmen. Nun ist aber nicht zu verstehen, wie dabei das systematische Glied (19) zum verschwinden gebracht werden kann.

Sogar experimentell ist dies bestätigt. Man hat die Stoffe bei hoher Temperatur gemischt, dann den Temperaturverlauf der spez. Wärme der Komponenten ~~der~~ einzeln und der Mischung gemessen und nach der Debye-Formel extrapoliert. Durch Integration erhielt man für die Entropieänderung bei tiefer Temperatur tatsächlich das Glied $\sum x_i \ln x_i$.

Trotzdem zeigt eine sorgfältige Ueberlegung, dass das Theorem doch gilt. Wir betrachten zwei chem. verschiedene Stoffe (Eigenschwingungen und). Beim Mischen der beiden ist die Entropieänderung S bei hoher* Temperatur

$$S = -R \cdot x_1 (\ln v_1^{(r)} - \ln v_1^{(g)}) - R \cdot x_2 (\ln v_2^{(r)} - \ln v_2^{(g)}) + k \cdot \ln Z \quad (20)$$

Der Index g bedeutet den gelösten Zustand,

" " r " " reinen " .

Z ist die Anzahl der verschiedenen Anordnungen im festen Zustand.

Die ersten beiden Glieder entsprechen einer bestimmten Anordnung der Atome (Gl. (15)); es gibt Z verschiedene solche, bei hoher Temperatur kann man ihre Energien als gleich ansehen, das vieldimensionale Volumen ist deshalb das Z-fache, also die Entropie ist um $k \cdot \ln Z$ grösser. Die v sind natürlich wieder geometr. Mittelwerte. Z ist gleich:

$$Z = \frac{N!}{(x_1 N)! (x_2 N)!}$$

$$\ln Z = N \cdot \ln N - x_1 N \cdot \ln N - x_2 N \cdot \ln N - x_1 N \cdot \ln x_1 - x_2 N \cdot \ln x_2 \quad (20a)$$

also : $k \cdot \ln Z = - N \cdot k \sum x_i \ln x_i$, (20b)

denn die ersten drei Glieder in (20a) heben sich auf wegen

$x_1 + x_2 = 1$. Es tritt also tatsächlich auch für chemisch verschiedene Stoffe das systematische Glied (19) auf. Beim Uebergang zu tiefen Temperaturen werden dann die beiden ersten Glieder in (20), die die Frequenzen enthalten, durch Integration über die spezif. Wärmen zum Verschwinden gebracht, das systemat. Glied (20b) verschwindet nicht, genau so wie es das Experiment fordert.

Trotzdem liegt die Auflösung dieses scheinbaren Widerspruchs nicht sehr tief:

zunächst hat es nur einen Sinn, von einer Lösung zu sprechen, wenn die Stoffe wirklich verschieden sind. Dann werden die verschiedenen Anordnungen aber verschiedene Energie haben, und beim Nullpunkt wird nur noch die Anordnung kleinster Energie vorhanden sein. ~~vor-~~ Bei der Abkühlung werden also alle anderen Zustände sich umgewandelt haben, und diese Umwandlungsarbeit muss man bei der spezif. Wärme berücksichtigen. ~~Die Umwandlung wird~~ nach dem Messungsergebnis und nach theoretischen Ueberlegungen erst bei sehr tiefer Temperatur erfolgen, Wir brauchen uns deshalb nur um das systematische Glied zu kümmern. Man findet den Entropieanteil, der von der Umwandlung herrührt, folgendermassen: Nach dem e = Satz ist die mittlere Energie E

$$E = \frac{\sum E_i \cdot \exp(-E_i/kT)}{\exp(E_i/kT)}$$

$$E = (kT^2) \cdot \frac{d \ln \sum \exp(-E_i/kT)}{dT}$$

In der Energie ist eine additive Konstante willkürlich, wir

Wir behandeln den Fall, das die Umwandlungsarbeit erst bei sehr tiefer Temp. zu berücksichtigen ist, bei der die spezif. Wärme der Schwingung schon Null geworden ist.

wählen sie so, dass das kleinste $E_j = 0$ wird. Bei der Differentiation sehen wir die E_j als konstant an, (wir sind in dem Temperaturgebiet, in dem die T Schwingungen eingefroren sind), dann ist die spezif. Wärme

$$c = \frac{dE}{dT} = 2kT \cdot \frac{d \ln \sum \exp(-E_j/kT)}{dT} + kT^2 \frac{d^2 \ln \sum}{dT^2},$$

\downarrow
 $\frac{d^2 \ln \sum}{dT^2}$

und die Entropieänderung

$$S = \int_0^T (1/T) \cdot (dE/dT) \cdot dT,$$

dafür findet man durch partielle Integration

$$S = k \cdot \ln \sum \exp(-E/kT) + kT \cdot \frac{d \ln \sum}{dT} \quad (21)$$

Die Summe ist für hohe Temp. gleich: $Z \cdot \exp(0) = Z$, für tiefe Temp. liefert der Summand mit $E_j = 0$ den Wert 1, die anderen den Wert 0, also $\lim_{T \rightarrow 0} \sum \exp(-E_j/kT) = 1$, $\ln \sum = 0$. Das zweite Glied in (21) verschwindet bei $T = 0$ wegen des Faktors T , bei hoher Temp., weil dort $\sum = Z = \text{konst.}$, die Ableitung also gleich Null ist. So ergibt sich tatsächlich, dass die Entropieänderung bei der Umwandlung

$$S = \int_0^0 (c/T) \cdot dT = -k \cdot \ln Z$$

ist, also das systematische Glied in (20) zum Verschwinden bringt.

Bei den spezif. Wärmen fester Lösungen tritt also bei tiefer Temp. ein Buckel auf, der von der Umwandlungsarbeit herührt und eine Abweichung vom Debye-Gesetz bedeutet; für noch tiefere Temp. ist dies dann wieder gültig. (Vgl. den Buckel in der Nähe des Curie-Punkts bei ferromagnet. Substanzen).

Nun ist das experimentelle Ergebnis auch leicht zu verstehen. ^{Entweder} Man ist bei der Messung der spezif. Wärmen nicht weit genug heruntergegangen und hat nach dem Debyegesetz bis $T=0$ extrapoliert; auf diese Weise ist der Buckel in den spez. Wärmen verlorengegangen. Dieser hätte aber, wie wir ausgerechnet haben, gerade das 3. Glied in (20) zum Verschwinden gebracht.

Oder die Umwandlung hat bei der tiefen Temp. noch nicht stattgefunden, d.h. man hat zu rasch abgekühlt, die so gemessenen spezif. sind für die Berechnung der Entropie der Lösung nicht brauchbar. Die charakteristischen Eigenschaften ~~hän~~ der Lösung (z.B. Dampfdruck) hängen ja gerade von der Realisierung der verschiedenen Anordnungen ab.

Es liegt also tatsächlich kein experimenteller Beweis gegen das Nernst'sche Theorem vor.

Nur eins wäre möglich, nämlich dass bei $T = 0$ zwei oder mehr Anordnungen von gleicher Energie vorhanden wären (etwa spiegelbildlich symmetrische); in diesem Fall wäre die Entropieänderung von Null verschieden, der absolute Nullpunkt könnte also erreicht werden. Man darf wohl annehmen, dass diese Schwierigkeit in irgend einer Weise von der Quantentheorie gelöst werden wird.

A N H A N G .

I. zu Seite 16. ^{en} Ein Beweis für die Nullpunktsenergie geben die Dampfdruckmessungen an Isotopen. Der Dampfdruck müsste bei hoher Temp. merklich verschieden sein wegen der Verschiedenheit der spez Wärmen (verschiedene Masse, verschiedene Frequenz). Das hierdurch bewirkte Glied $\frac{1}{2}h\nu$ wird durch die Nullpunktsenergie $\frac{1}{2}h\nu$ gerade wegkompensiert. Die Messungen zeigen einwandfrei, dass dies der Fall ist.

II. Berechnung des Produktes der Eigenfrequenzen. Wie auf S. 28. gezeigt wurde, hängt die Entropieänderung ~~mit~~ von dem Produkt der Eigenfrequenzen der Stücke ab, die als System elastisch gekoppelter Massenpunkte behandelt werden. Wir betrachten zunächst den eindimensionalen Fall. Die Massenpunkte 1 bis n sollen so miteinander gekoppelt sein, dass auf einen M.punkt nur die beiden benachbarten wirken. Die Verrückung des i-ten Atoms aus der Normallage möge y_i heißen; dann erhalten wir ein System von Bewegungsgleichungen: siehe S. 40.

dann erhalten wir ein System von Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned}
 m \cdot \ddot{y}_1 &= f.(y_2 - y_1) \\
 m \cdot \ddot{y}_2 &= f.(y_1 - y_2) + f.(y_3 - y_2) \\
 &\dots \dots \dots \\
 &\dots \dots \dots \\
 m \cdot \ddot{y}_i &= f.(y_{i-1} - y_i) + f.(y_{i+1} - y_i)
 \end{aligned}$$

Sie werden gelöst durch den Ansatz:

$$y = u \cdot \exp(2i\omega t)$$

Dies liefert für u die linearen Gleichungen mit den Abkürzungen:

$$f/m = a \quad ; \quad (2i\omega)^2 = x$$

$$\begin{aligned}
 (x - a) \cdot u_1 + a \cdot u_2 + 0 + 0 + \dots &= 0 \\
 a \cdot u_1 + (x - 2a) \cdot u_2 + a \cdot u_3 + 0 + \dots &= 0 \\
 0 + a \cdot u_2 + (x - 2a) \cdot u_3 + a \cdot u_4 + 0 + \dots &= 0 \\
 0 + 0 + a \cdot u_3 + (x - 2a) \cdot u_4 + a \cdot u_5 + 0 + \dots &= 0 \\
 &\dots \dots \dots \\
 &\dots \dots \dots \\
 &\dots \dots \dots + a + (x - 2a) \cdot u + a \cdot u = 0 \\
 &\dots \dots \dots + 0 + a u + (x - a)u = 0
 \end{aligned}$$

Dies in den u homogene Gleichungssystem ist dann lösbar, wenn die Determinante D des Systems gleich Null ist.

$$D(x) = \begin{vmatrix} x-a & a & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a & x-2a & a & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a & x-2a & a & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a & a & x-2a & a & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & a & x-2a & a & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & 0 & a & x-a & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0$$

Dadurch erhalten wir eine Bestimmungsgleichung für die $\omega = x/2$. Das Produkt aller Wurzeln ist, bis auf das Vorzeichen, das von x freie Glied der Gleichung, dieses ist der Wert der Determinante für $x = 0$. Nun ist leicht zu zeigen, dass $D(0) = 0$ ist:

$$D(0) = D = \begin{vmatrix} -a & a & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a & -2a & a & 0 & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & a & -2a & a & 0 & 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & a & -a & \dots & \dots \end{vmatrix}$$

Beweis: addiert man nämlich in D sämtliche Spalten zur ersten, dann stehen in dieser lauter Nullen! also $D = 0$.
Wegen $\prod \omega_i = D(0)$ muss also mindestens eine Frequenz verschwinden. Das ist auch physikalisch klar, denn das eindimensionale System hat einen Freiheitsgrad der Translation, dieser besitzt keine endliche Frequenz. Wenn nur eine Frequenz $= 0$ ist, wie es sein muss, da das System nur einen translatorischen Freiheitsgrad hat, so ist das Produkt der von Null verschiedenen Frequenzen = dem Faktor von x in $D(x)$, also die Summe der Hauptunterdeterminanten ersten Grades. Diese kann man leicht ausrechnen:

Auf diese Weise kann man successive die Ordnung um 1 erniedrigen und erhält schliesslich für die erste Determinante $(-a)^{k-1}$ u. für die zweite $(-a)^{n-k}$, also für die k-te Hauptunterdeterminante $(-a)^{n-1}$ für jedes k. Die Summe aller Hauptunterdeterm. gibt bis aufs Vorzeichen :

$$n \cdot a^{n-1} = n \cdot (f/m)^{n-1}. \quad (22)$$

Dieses war nach S. 41 unten das Produkt der von Null verschiedenen Eigenfrequenzen. Setzt man noch $f/m = (2\pi v_0)^2$, so erhält man:

$$\prod_1^{n-1} v_i = n^{1/2} v_0^{n-1}.$$

Anmerkung:

Aus der Einstein- Debye-Formel folgt für hohe Temp.

$$S = \int_0^T dT \cdot c_f / T = \sum_1^{n-1} (k \cdot (1 - \ln(h/kT) - \ln(v_i))) \quad (23)$$

daraus ergibt sich für die Entropieänderung beim Zerbrechen der Stücke

$$\Delta S = k \cdot (1 - \ln(hv_0/kT) - \frac{1}{2} \cdot \ln(n_1 + n_2) + \frac{1}{2} \ln n_1 n_2). \quad (23a)$$

Die beiden ersten Glieder enthalten die Änderung der Oberflächenentropie, sie sind von der Grösse der zusammengefügtten Stücke unabhängig, nicht dagegen die beiden letzten Glieder. Diese Paradoxie rührt daher, dass wir die Freiheitsgrade der Translation unberücksichtigt gelassen haben. Im Text ist dies nicht geschehen, sodass diese Paradoxie nicht auftritt.

Das dreidimensionale Modell kann genau so durchgerechnet werden; es zeigt sich, dass aus dem Produkt der Eigenfrequenzen hier ein Faktor

$m^{3/2} J_1^{1/2} J_2^{1/2} J_3^{1/2}$ (die J = Trägheitsmomente) abgesondert werden kann, was das Auftreten der entsprechenden Faktoren in der Formel für die Entropiekonstante zur Folge hat.