

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0473

LOG Titel: 4. Nernstsches Wärmetheorem

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Schreiben wir noch

$$\frac{\delta Q_1}{\delta n'_1} = \Delta Q_1, \quad \frac{\delta Q_2}{\delta n'_2} = \Delta Q_2, \quad \frac{\delta V_1}{\delta n'_1} = \Delta V_1, \quad \frac{\delta V_2}{\delta n'_2} = \Delta V_2$$

(das sind also die Wärmetönungen und Volumenänderungen beim Übertritt von ein Mol 1 bzw. 2 in die andere Phase) und berücksichtigen als Spezialfall von (10)

$$(10') \quad x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1-x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0,$$

so können wir auflösen und erhalten:

$$(14) \quad dx' = \frac{1-x'}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x'}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x'') + \Delta Q_1 x'') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x'') + \Delta V_1 x'') dp \right\},$$

$$dx'' = \frac{1-x''}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x''}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x') + \Delta Q_1 x') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x') + \Delta V_1 x') dp \right\}.$$

D. h., wenn die Zusammensetzung beider Phasen gleich wird ($x'' = x'$), wird T bei konstantem p bzw. p bei konstantem T ein Extremwert.

Für die im Nenner vorkommenden Größen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ kann man natürlich unter Einführung des mit μ gleichen Potentials der mit dem Stoff im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase schreiben

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = RT \frac{\partial \lg p_1}{\partial x},$$

wo p_1 der Dampfdruck des Stoffes 1 ist.

4. Nernstsches Wärmetheorem. Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß wir aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Zustandsgleichung, die uns durch Messungen oder durch die Theorie bekannt sein mögen, alle thermodynamisch wichtigen Größen berechnen können, wenn wir sie auf einen Normalzustand beziehen, der durch bloße Temperatur- oder Volumenänderung erreichbar ist. Bei Übergängen in eine andere Phase oder Substanzumwandlung geht dann in unsere Gleichungen eine Konstante ein, die der Entropieänderung beim Übergang aus dem Bezugszustand der einen Phase (Modifikation usw.) in den Bezugszustand der neuen Phase entspricht. Diese Entropieänderung ist nicht anders zu definieren als durch eben jenen reversibel gedachten Übergang. Soll sie allgemeineren Charakter haben, so kann sie nur durch eine allgemeine Theorie oder einen allgemeinen, aus der Erfahrung abstrahierten Satz gegeben werden.

Auf dem letzteren Wege löst folgender von *Nernst*¹²⁾ gegebener Satz das Problem für eine große Gruppe von Fällen:

Bei allen Änderungen, die an reinen kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) Stoffen beim absoluten Nullpunkt vor sich gehen, ist die Entropieänderung Null.

Dieser Satz geht sogar über die oben gestellte Aufgabe hinaus, indem er auch über Änderungen innerhalb derselben Modifikation, d. h. über die Zustandsgleichung beim absoluten Nullpunkt, Aussagen macht.

Sei die Entropieänderung beim Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand nach (2a)

$$(15) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Die Differenz soll bei $T = 0$ Null werden, also

$$0 = \int_0^0 \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^0 \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Das von (15) subtrahiert, ergibt

$$(16) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma'' - \gamma'}{T} dT$$

oder

$$(16') \quad S'' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT + a, \quad S' = \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + a.$$

Die Konstante a kann nur Größen enthalten, die in allen Zuständen, in die der Körper übergehen kann, gleich sind, und kann als bedeutungslos weggelassen werden. Wenn allerdings das Integral an der unteren Grenze unendlich würde, so müßte a gleich ∞ gewählt werden, um der Entropie bei endlichen Temperaturen endliche Werte zu geben. Tatsächlich bleibt das Integral endlich, wenn die spezifischen Wärmen reiner kondensierter Stoffe für $T = 0$ in hinreichendem Maße verschwinden. Das haben aber die nach der Veröffentlichung *Nernsts* besonders im *Nernstschen* Institut angestellten Untersuchungen durchweg bestätigt. Das gleiche Resultat ergibt die Quantentheorie. So konnte *Planck*¹³⁾ dem *Nernstschen* Satz folgende erweiterte Fassung geben:

12) *W. Nernst*, Nachr. d. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl. 1906, p. 1; Berlin Ber. 1906, p. 933.

13) *M. Planck*, Phys. Z. 13 (1912), p. 165; Ber. d. D. chem. Ges. 45 (1912), p. 5.

Beim absoluten Nullpunkt ist die Entropie aller reinen kondensierten Stoffe null.

An Stelle von $S = \int_0^T \frac{\gamma_v}{T} dT$ können wir natürlich ebensogut $S = \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT$ benützen.¹⁴⁾

In der freien Energie ψ ist nach der Planckschen Formulierung das mit T proportionale Glied TS_0 , das auch bei der Integration von (3) auftrat, zu streichen. Aus $S = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v$ folgt $\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$, aus $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \gamma_v$ und dem Verschwinden der γ_v folgt $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$. Somit ergibt sich auch:

Beim absoluten Nullpunkt ist für alle reinen kondensierten Stoffe

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Dies ist zugleich die ursprüngliche Nernstsche Fassung seines Theorems, wenn man unter ψ die Differenz der freien Energie, unter U die Differenz der Gesamtenergie bei einer chemischen Umsetzung versteht. Umgekehrt folgt aus (17) die Plancksche Formulierung des Satzes.

14) Diese Gleichungen ergeben zusammen $\int_0^T \frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} dT = 0$. Hier ist zu

bemerkten, daß γ_p und γ_v sich während der Integration nicht auf den gleichen Zustand beziehen, sondern nur an der oberen Grenze. Dort ist in γ_v das Volumen einzusetzen, das zu dem in γ_p auftretenden Druck gehört. Diese Größen bleiben jeweils konstant (V in γ_v , p in γ_p), gehören aber bei anderen Temperaturen als der oberen Grenze nicht zusammen. Es ist daher auch nicht, wie bei zusammengehörigen Zuständen, stets $\gamma_p > \gamma_v$.

Um nun die vorangehende Gleichung als Identität zu erkennen, bezeichnen wir die obere Grenze mit ϑ und differenzieren nach ihr bei festgehaltenem p . Dann wird

$$\frac{\gamma_p}{\vartheta} = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \vartheta}\right)_p dT = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p dT.$$

$\frac{\partial V}{\partial \vartheta}$ enthält T nicht, ferner ist nach Bryan 92 $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$. Also ist

$$\gamma_p = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \int_0^{\vartheta} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dT = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=\vartheta} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=0} \right].$$

Das letzte Glied verschwindet nach (19), die dann übrigbleibende Gleichung ergibt sich aus Bryan 71 und 89.

Auch in der Funktion ξ und in den damit zusammenhängenden Potentialen wird alles Wichtige bestimmt; insbesondere nehmen die Formeln (8) und (5') die Gestalt an

$$(18) \quad \begin{aligned} \mu_r^{(s)} &= \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \cdot \left\{ \chi_{p, T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT \right\}_p \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ U_{v, T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_v dT \right\}_v. \end{aligned}$$

Die einzige unbestimmte Konstante, die noch in ξ wie in ψ steht, ist der Absolutwert der Gesamtenergie, der für unsere Zwecke bedeutungslos ist.

Eine Reihe von Aussagen ergeben sich aus dem *Nernstschen* Theorem für Veränderungen innerhalb der gleichen Phase bei $T = 0$, Aussagen, welche die Zustandsgleichung betreffen.

Aus $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (*Bryan* 89) folgt

$$(19) \quad \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0,$$

also das *Verschwinden des Spannungskoeffizienten*.

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (*Bryan* 90) ergibt ebenso das *Verschwinden des Ausdehnungskoeffizienten*

$$(19a) \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p, T=0} = 0.$$

Auch für andere Eigenschaften (Thermoelektrizität, Magnetismus) gilt ähnliches.¹⁵⁾

Um alle Umwandlungen berechnen zu können, müssen wir nur noch die Entropieänderung bei der Verwandlung des untersuchten Körpers in den kondensierten Zustand kennen. Für Gase reicht die Kenntnis des Dampfdruckes aus, um die unbekannte Konstante zu berechnen. Aus dem Dampfdrucke können wir die Entropie des Gases, bezogen auf den festen Stoff, berechnen, das *Nernstsche* Theorem ergibt dann die Entropieänderung bei weiterer Verwandlung des festen Stoffes. Wie wir weiter sehen werden, ist die theoretische Berechnung des Dampfdruckes für Gase gelungen und damit deren Entropie bekannt, bei Lösungen liegen für die entsprechende Berechnung der Löslichkeit erst vorläufige Ansätze vor.

Nernst war auf sein Theorem durch die Erkenntnis geführt worden, daß für Reaktionen zwischen reinen kondensierten Stoffen oft $\Delta\psi = \Delta U$, also $T\Delta S$ klein ist. Er und nach ihm andere Forscher

15) *W. Nernst*, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Kap. XV.

versuchten später, das Theorem thermodynamisch unter der Voraussetzung zu beweisen, daß für $T = 0$ die spezifischen Wärmen verschwinden.

Die *Nernstsche* Schlußfolgerung¹⁶⁾ baut sich auf zwei Sätzen auf

1. Die Erreichung des absoluten Nullpunktes unter endlicher Arbeitsleistung widerspricht dem zweiten Hauptsatz.

2. Bei verschwindender spezifischer Wärme wäre der absolute Nullpunkt erreichbar, wenn das *Nernstsche* Theorem nicht gilt.

Der zweite Punkt ist leicht nachzuweisen. Bei reversiblen adiabatischen Prozessen ist

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = 0;$$

andererseits ist nach *Bryan* 98 $\frac{\gamma_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$, daher

$$\Delta T = - \frac{\frac{\partial S}{\partial V}}{\frac{\gamma_v}{T}} \Delta V.$$

Damit bei genügend tiefer Temperatur nicht ein endliches ΔV eine endliche Abkühlung ΔT hervorruft, muß $\frac{\partial S}{\partial V}$ klein gegen $\frac{\gamma_v}{T}$ sein; das gleiche gilt, wenn ein anderer Abkühlungsvorgang statt der adiabatischen Ausdehnung gewählt wird.

Dagegen ist der Satz 1 nicht unbestritten.

*Polanyi*¹⁷⁾ gibt folgenden Beweis des Theorems: Da $\int_0^T \frac{\gamma}{T} dT$ bei

verschwindendem $\gamma_{T=0}$ endlich bleibt, kann man durch Abkühlung einem Körper nur eine endliche Entropiemenge entziehen. Man verknüpfe nun in wiederholter Aufeinanderfolge adiabatische Ausdehnung und isotherme Verdichtung. Dabei wird die Entropie dauernd vermindert. Wenn man den Vorgang beliebig lange fortsetzen kann, muß man in ein Gebiet kommen, wo keine merkliche Entropie dem Körper mehr entzogen werden kann, wo also die Entropie während der isothermen Verdichtung konstant bleibt. *Einstein*¹⁸⁾ leugnet die allgemeine Möglichkeit, den Vorgang beliebig fortzusetzen.

In Beschränkung auf Volumenänderungen läßt sich der Beweis folgendermaßen führen: In der Gleichung $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{dU}{\partial V} + p$ wird beim

16) *W. Nernst*, Berlin Ber. 1912, p. 134, Die Grundlagen usw., Kap. VII.

17) *M. Polanyi*, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 333; 17 (1915), p. 350.

18) Briefliche Mitteilung an *Polanyi*, l. c. 17 (1915), p. 350.

absoluten Nullpunkt der Zähler Null, da dann die Kräfte infolge der verschwindenden kinetischen Energie rein statisch sind; um also den Wert des Bruches zu erhalten, hat man Zähler und Nenner zu differenzieren, also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0}.$$

Bryan 100 ergibt

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \sqrt{-\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial p}{\partial \bar{V}}} = \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}}.$$

Daher
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T=0}}.$$

Da $\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}$ unmöglich unendlich werden kann¹⁹⁾, so verschwindet $\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}$ bei hinreichend starkem Verschwinden von γ_p und γ_v .

5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln.

a) *Die Bedingungen des statistischen Gleichgewichts.* Im folgenden wollen wir eine statistische Deutung der abgeleiteten Formeln geben, ohne uns auf die schwierigen prinzipiellen Fragen der Statistik einzulassen, für die Art. IV 32 von P. u. T. Ehrenfest einzusehen ist.

Wir betrachten ein aus N Molekülen zusammengesetztes System.

Den Zustand eines Moleküls wollen wir durch einen Bildpunkt im sogenannten „ μ -Raum“ darstellen. Dessen Koordinaten seien die Lagenkoordinaten des Moleküls und (unter Abänderung der Ehrenfest'schen Definition) seine Energie. Der μ -Raum sei irgendwie in Zellen, die wir fortlaufend mit $r = 0, 1 \dots$ numerieren, geteilt, so daß jeder Zelle eine bestimmte mittlere Energie E_r des Moleküls und eine Lage innerhalb eines bestimmten Bereiches im dreidimensionalen Raum zukommt. Die Werte E_r hängen von den äußeren Umständen ab, die durch eine Reihe von Parametern a_i (Schwerefeld, Lage eines Stempels, elektrische Felder usw.) vollständig definiert seien.

Der Lage eines Moleküls in einer bestimmten Zelle kommt eine Wahrscheinlichkeit a priori G_r zu, wobei G_r (außer evtl. von r) nur von der Natur des Systems abhängt. Im Fall der klassischen, stetigen

Theorie und punktförmiger Teilchen ist die Größe $G = \Delta V \int_{\bar{E}}^{E+\Delta E} dp dq dr$

bei beliebigen Zellen (ΔV dreidimensionales Volumen, pqr Momente), in der Quantentheorie bei fest vorgegebenen Zellen $= h^3$ in sogenannten nichtentarteten Problemen, bei entarteten nicht allgemein anwendbar.

19) Das ergäbe unendlich kleine Kompressibilität!