

TOTALE THERMODYNAMIK. I. TOTALE THERMODYNAMIK FESTER SYSTEME

V. N. Njegovan*

Einleitung

In den letzten Jahren ist im Journal of Chemical Education eine ganze Reihe von Arbeiten¹⁾ erschienen, mit der Absicht die thermodynamischen Begriffe anschaulicher zu gestalten. Alle diese Arbeiten ignorieren aber vollkommen das dritte Gesetz. Im folgenden Aufsatz wird versucht, die Thermodynamik der Gitterenergie mit Hilfe des dritten Gesetzes zu interpretieren, wobei stets die potentielle und die kinetische Energie streng voneinander getrennt gehalten werden²⁾. Durch diese »totale« Interpretation tritt das dritte Gesetz in den Vordergrund, wodurch die thermodynamischen Begriffe stark an Anschaulichkeit gewinnen.³⁾

Gitterenergie und das dritte Gesetz

Bei der Thermodynamik des festen Zustandes⁴⁾ wird gewöhnlich stillschweigend ein bestimmter Druck (Atmosphärendruck)

* Gegenwärtige Adresse: Zagreb III, Livadićeva 16/I, Jugoslawien.

¹⁾ W. E. Roseveare, **15**, 214 (1938); R. H. Wright, **18**, 263 (1941); H. Becher, **19**, 237 (1942); S. E. Wood, **20**, 80 (1943); B. F. Dodge, **22**, 3 (1945); F. Brickwedde, **22**, 7 (1945); J. E. Mayer, **22**, 11 (1945); W. C. Edmister, **22**, 13 (1945); W. F. Luder, **23**, 54, 110 (1946); A. E. Martell, **23**, 166 (1946); D. Mac Rae, **23**, 366 (1946); C. C. Coffin, **23**, 584 (1946); B. Carrol, and A. Lehman, **24**, 389 (1945); H. H. Steinour, **25**, 15 (1948); **26**, 288 (1949); R. York Jr., **19**, 376 (1942), **25**, 126 (1948). Vgl. auch K. K. Darrow, Amer. J. Physics, **12**, 183 (1944); A. A. Жуховицкий, Успехи химии, **18**, 360 (1949); Fr. Müller, Angew. Chem., **54**, 334 (1941).

²⁾ F. H. MacDougall, J. Chem. Physics, **44**, 713 (1940).

³⁾ In einer Portätsammlung unter dem Titel »Distinguished Chemists«, welche von der Redaktion des Journal of Chemical Education im Jahre 1936 herausgegeben wurde, findet sich unter dem Porträt Nernsts folgender Satz: »The first law of thermodynamics rests on the shoulders of many; the second law, on the shoulders of a few; the third, on the shoulders of one — mine«. Ich habe mir alle Mühe gegeben, das erwähnte Zitat im Original zu finden, aber ohne Erfolg. Schliesslich schrieb ich direkt an W. Nernst, kurz vor seinem Tod. Er antwortete mir folgendermassen: »Zibelle (O. L.) 14/III 41. Sehr geehrter Herr N.! Ihre Anfrage kann ich nicht beantworten; übrigens interessiert mich nur die Frage, ob der betr. Satz historisch richtig ist oder nicht; m. E. kann aber über diese Frage kein Zweifel obwalten. Ergebenst W. Nernst.

⁴⁾ V. Njegovan, Atti dei X Congresso Internazionale di Chimica, Roma, **2**, 380 (1938); Acta Physicochimica URSS, **13**, 829 (1940); Основи хемиије, Загреб, 1947, с. 395; Наука и техника, **2**, 663 (1946); **3**, 263, 615 (1947); **6**, 444, 447, 617 (1950); Tehnika, **4**, 11 (1949); **5**, 155 (1950).

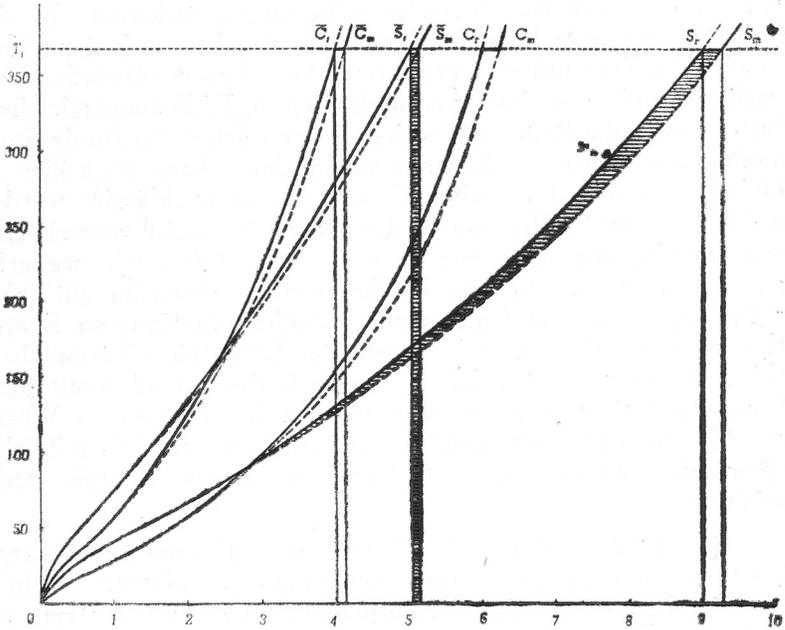
vorausgesetzt. Die bekannten glänzenden Forschungen Bridgman's geben uns vorläufig immer nur vereinzelt Angaben über das Verhalten fester Körper bei hohen Drucken welche aber noch keinerlei Verallgemeinerungen zulassen. In den Gebieten extremer Drucke können wir offenbar noch ganz überraschende Erkenntnisse erwarten. Aus diesem Grunde kann vorläufig nicht von einer thermischen (p, v, T) Zustandsgleichung fester Stoffe die Rede sein, welche einer solchen für fluide Stoffe analog sein dürfte. Im Zusammenhang damit kann auch hier der kleine Unterschied zwischen C_p und C_v , vernachlässigt werden, welcher bei festen Stoffen in der Regel 5% nicht überschreitet, und wir können schreiben $C_p = C_v = C$, wobei wir weiterhin nur das letzte Zeichen verwenden wollen. Dasselbe gilt folgerichtig auch für den Unterschied zwischen der inneren Energie (bei konstantem Volumen), U und der Enthalpie (Wärmeinhalt) (unter konstantem Druck) H . Beide Grössen sind somit praktisch identisch und gleich der von aussen zugeführten Wärme $q = U = H$, wobei wir auch hier weiterhin nur das letzte Zeichen verwenden wollen, aber von der inneren Energie reden wollen.

Gerade deswegen, weil wir bei festen Phasen den äusseren (und auch den inneren) Druck vernachlässigen können, erscheint uns die thermodynamische Interpretation fester Systeme viel einfacher und anschaulicher als die Interpretation solcher mit fluiden (flüssigen und gasförmigen) Phasen.

Feste allotrope (polymorphe) Modifikationen unterscheiden sich gegenseitig in erster Linie durch ihre Kristallgitter d. h. sie gehören verschiedenen Kristallsystemen an. So haben wir z. B. rhombischen und monoklinen Schwefel, reguläres (graues) und tetragonales (weisses) Zinn u. s. w. Im Zusammenhange damit unterscheiden sich solche Modifikationen auch durch andere Eigenschaften und zwar insbesondere durch ihre Wärmekapazität (Atomwärmen) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur, ihre spezifische Gewichte u. ähnl.

Im beiliegenden CT -Diagramm zeigt uns die Linie OC_r den Verlauf der Atomwärme des rhombischen und OC_m die des monoklinen Schwefels. Am Umwandlungspunkt T_t ($368,8^\circ\text{K} = 95,7^\circ\text{C}$) befinden sich beide Modifikationen im Gleichgewicht. Unterhalb dieses Punktes ist die rhombische Modifikation stabil (ausgezogene Linie) und die monokline metastabil (gestrichelte Linie). Oberhalb dieses Punktes ist dagegen der monokline Schwefel stabil (ausgezogene Linie) und der rhombische metastabil (ge-

strichelte Linie). Beim Schmelzpunkt tritt ein neues Gleichgewicht ein, fest — flüssig, welches uns hier nicht weiter interessieren wird.



Alles das gilt, wohlgemerkt, für »gewöhnlichen« Atmosphärendruck. Nur unter relativ kleinen Drucken kann von einem Umwandlungspunkt gesprochen werden. Unter extremen Drucken wären die Verhältnisse offenbar ganz andere.

Erwärmen wir ein Grammatom rhombischen Schwefels, unter Atmosphärendruck vom absoluten Nullpunkt bis zum Umwandlungspunkt, so wird die zugeführte Wärmemenge durch die kalorische Zustandsgleichung

$$H_r = \int_0^T C_r dT \quad (1)$$

ausgedrückt. Die Integrationskonstante ist hier gleich Null wie wir das später begründen wollen.

Bei monklinem Schwefel ist die innere Energie nicht vollständig durch ein analoges Integral definiert, sie unterscheidet sich formell von der Energie des rhombischen Schwefels durch eine bestimmte Integrationskonstante ΔH_0 , welche als Umwandlungswärme (richtiger-energie) am absoluten Nullpunkt bezeich-

net wird und wir erhalten für die kalorische Zustandsgleichung des monoklinen Schwefels den Ausdruck

$$H_m = \int_0^T C_m dT + \Delta H_0 \quad (2)$$

Beide Integrale werden im Diagramm für die Umwandlungstemperatur T_t durch die Flächen $OC_r T_t$ und $OC_m T_t$ dargestellt.

Da ständig $C_r < C_m$ ist, so wird auch die monokline Modifikation mehr temperaturabhängige Energie enthalten als die rhombische.

Die Konstante ΔH_0 hat im CT -Diagramm keinen Platz. Wir kommen aber auf dieselbe gleich zurück.

Die gesammte Umwandlungswärme (richtiger-energie) beider Modifikationen kann durch das Kirchhoffsche Gesetz

$$\begin{aligned} H_m - H_r &= \Delta H = \int_0^{T_t} C_m dT - \int_0^{T_t} C_r dT + \Delta H_0 = \\ &= \int_0^{T_t} (C_m - C_r) dT + \Delta H_0 = \int_0^{T_t} \Delta C dT + \Delta H_0 \quad (3) \end{aligned}$$

oder in differenzierter Form

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = C_m - C_r = \Delta C \quad (3a)$$

dargestellt werden, wobei uns Δ die Differenz zwischen dem End- und Anfangszustand bedeutet.

Das Glied $\int_0^{T_t} \Delta C dT$ können wir als den »kinetischen« und das Glied ΔH_0 als den »potentiellen« Bestandteil der Umwandlungsenergie bezeichnen.

Obige Differenz (im Diagramm die Fläche $C_r OC_m$) bzw. das entsprechende Differentialquotient, zeigt uns nur den Zuwachs des (kinetischen) Anteils der Umwandlungsenergie mit der Temperatur, während ein bedeutender (potentieller) Anteil durch die Grösse ΔH_0 angegeben wird und konstant ist.

Nach heutiger Auffassung bleibt bekanntlich die Grösse ΔH_0 thermodynamisch unbestimmbar. Uns wird trotzdem interessieren, was eigentlich durch diese Umwandlungs»wärme« am absolutem Nullpunkt dargestellt wird, wobei wir zeigen werden, dass gerade vermittels dieser Konstante verschiedene ther-

mododynamische Begriffe — leicht und anschaulich abgeleitet werden können.

Zu diesem Zweck werden wir vom Begriff der »Gitterenergie«, $-G$ ausgehen. Das ist die Energie welche wir in einem Gedankenexperiment erhalten, wenn wir die Gitterbausteine oder »Gitterknoten« (Ionen, Atome, Moleküle) einer Substanz in Gasform aus unendlicher Entfernung so nahe zusammenbringen, dass dieselben durch die »Gitterkräfte« in entsprechendes Gitter zusammentreten. Da dadurch Energie frei wird und aus dem System austritt, wird sie mit negativem Vorzeichen bezeichnet. Diese Grösse können wir auch umgekehrt als Arbeit definieren, welche notwendig ist um die Bausteine des Kristallgitters auf unendliche Entfernung zu bringen. Rhombischer und monokliner Schwefel werden offenbar jeder für sich, an derselben Temperatur, verschiedene Gitterenergien besitzen.

Bei der Definition der Gitterenergie am absoluten Nullpunkt müssen wir noch hinzufügen, dass dieses gegenseitige Zusammenbringen der einzelnen Gitterbausteine als unendlich langsam zu denken ist und dass in dem entstehenden Gitter die Gitterbausteine in voller Ruhe sich befinden, da nur vollkommene Ruhe der Teilchen mit absolutem Nullpunkt vereinbar ist.

Monokliner Schwefel hat am absoluten Nullpunkt grössere Gitterenergie als der rhombische

$$G_{m,0} > G_{r,0}$$

und wir erhalten für die Differenz

$$-G_{m,0} + G_{r,0} = -\Delta G_0$$

Beim Übergang des monoklinen Schwefels in den rhombischen am absoluten Nullpunkt wird also Energie $-\Delta G_0$ frei. Wollen wir umgekehrt den rhombischen in den monoklinen Schwefel zurückverwandeln so müssen wir ihm Energie $\Delta H_0 = \Delta G_0$ zuführen.

Der Übergang einer Schwefelmodifikation in die andere findet an der Umwandlungstemperatur ($T_t = 368,8^\circ\text{K}$) unter Volumzunahme statt, offenbar wird auch der Übergang am absoluten Nullpunkt auch unter Volumzunahme stattfinden.

Ein ideales Kristallindividuum (ohne Fehlorderungen) des rhombischen Schwefels am absoluten Nullpunkt ist ein typischer Fall eines idealen festen Körpers mit bestimmtem (stabilen) rhombischen Raumgitter in welchem die Gitterbausteine (Gitterknoten) in voller Ruhe und in bestimmter Anordnung (S_r) angeordnet sind, die durch die Gitterkräfte bedingt ist.

Wenn wir jetzt, im Gedankenexperiment, beim absoluten Nullpunkt, von aussen dem rhombischen Schwefel mechanische Energie zuführen so müssen wir die Gitterbausteine z w a n g s w e i s e aus dem dichteren rhombischen in das dünnere (aber metastabile) monokline Gitter überführen. Das so gewonnene Gitter (welches übrigens heute noch nicht so erforscht ist wie das rhombische), befindet sich jetzt offenbar in einem »abnormalen« »Zwangszustand«, da seine Existenzbedingungen bei dieser Temperatur (absoluter Nullpunkt) »unvorteilhaft« sind. Das Gitter, zeigt die »Tendenz« »von selbst« in den »normalen«, stabilen rhombischen Zustand überzugehen. Es bestehen aber »Hemmungen« (gegenseitige Reibungen, Gravitation und anderes) welche diesen Übergang hindern, das System ist eben »eingefroren«. Trotzdem wird ein solches Gitter ständig »Absicht« zeigen bei »erster Gelegenheit« oder »mit der Zeit« zurück in den stabilen rhombischen Zustand überzugehen. Wenn das einmal geschieht so wird die g e s a m m t e von aussen zugeführte Energie ΔH_0 wieder frei und kann zur Leistung irgend welcher mechanischer Arbeit $-\Delta G_0$ verwendet werden. Diese Arbeit bezeichnen wir als freie Energie (thermodynamisches Potential) am absoluten Nullpunkt.

Durch den Ausdruck

$$\Delta H_0 = \Delta G_0 \quad (4)$$

ist das dritte Gesetz der Thermodynamik in der Nernstschen Fassung gegeben. Bei thermodynamischen Umwandlungen, am absoluten Nullpunkt, ist demnach die freie Energie gleich der Umwandlungsenergie. Beide Schwefelmodifikationen können quantitativ, reversibel und isotherm gegenseitig umgewandelt werden.

Wir haben vorne ΔH_0 als mechanische Arbeit dargestellt, sie könnte in diesem Fall, für $T = 0$, im Prinzip in einer anderen Energieform vorkommen, aber nur nicht in Form von Wärme, denn am absoluten Nullpunkt kann von der Wärme keine Rede sein. Deshalb hat ΔH_0 auch keinen Platz in unserem CT -Diagramm.

Temperatur ist jede, wenn auch langsamste, Bewegung einzelner Gitterbausteine. Demnach ist auch jede mechanische Umlagerung der Gitterbausteine aus einer Gitterform in die andere schon eine Bewegung, also Temperatur. In unserem Gedankenexperiment müssen wir uns diese Umlagerung, am absoluten Nullpunkt, so unendlich langsam vorstellen, dass damit keine Temperaturerhöhung entstehen kann. Das ist auch im Einklang mit dem Nernst'schen Theorem nach welchem die Körper nicht auf den absoluten Nullpunkt abgekühlt werden können. Diese Nernst'sche Forderung ist schon dadurch verständlich, da so

ein Körper nicht absolut von seiner Umgebung (Gefäss in welchem er sich befindet, Atmosphäre) isoliert werden kann, welche Umgebung immer wärmer von ihm ist und ständig die Tendenz hat ihre kinetische Energie, also Wärme, auf den Körper selbst zu übertragen. Die Umgebung wird also dem abzukühlenden Körper nicht gestatten sich von den letzten Resten der kinetischen Energie zu befreien.⁵⁾

Mit steigender Temperatur geraten die Gitterbausteine in eine immer stärker schwingende Bewegung, wobei die Existenzbedingungen für die Stabilität des Gitters d. h. für die »optimale«, »dichteste« Packung mit minimalster potentieller Energie sich allmählich ändern und jedenfalls nicht die gleichen sind wie am absoluten Nullpunkt. Mit anderen Worten die Gitterenergie ändert sich mit der Temperatur.

Im unseren konkreten Fall können wir vorläufig nicht angeben, in welchem Masse sich diese Differenz ändert, wir wissen aber, dass unterhalb der Gleichgewichtstemperatur die monokline Gitterenergie konsequent grösser als die rhombische ist, $G_m > G_r$ und dass demnach ihre Differenz negativ $-G_m + G_r = -\Delta G < 0$, sein muss. Das monokline Gitter mit grösserer Energie wird bestrebt sein, in das rhombische mit kleiner Energie überzugehen. Inwieferne diese Änderung nicht stattfinden sollte, wird die monokline Modifikation sich im metastabilen Zustand befinden. Für den Fall der stattgefundenen Umwandlung wird der Energieüberschuss frei und kann zur Leistung äusserer mechanischer Arbeit verwendet werden. Diese so gewonnene »freie Energie« wird somit als negativ anzunehmen sein. Wünschen wir das rhombische Gitter zurück in das monokline überzuführen, müssen wir von aussen Energie zuführen, in welchem Fall die freie Energie als positiv betrachtet wird.

Mit wachsender Temperatur vermindert sich diese Differenz der Gitterenergien so dass an der Umwandlungstemperatur T_r (Gleichgewicht) beide Energien gleich werden und sich vollkommen kompensieren. Die Differenz der Gitterenergien und somit die freie Energie ist gleich Null.

Oberhalb dieser Temperatur wird die monokline Energie kleiner als die rhombische, $G_m < G_r$ und die Differenz $-G_m + G_r = \Delta G > 0$ wird positiv. Hier wird die rhombische Modifikation metastabil und die monokline stabil.

Es ist nochmals zu betonen, dass der gegenseitige Übergang beider Modifikationen isotherm und umkehrbar stattfindet.

Freie Energie zwischen zweien festen allotropen Modifikationen können wir also als die Differenz ihrer Gitterenergien auffassen, welche uns das Mass für die Tendenz oder der

⁵⁾ Vgl. S. Glasstone, Thermodynamics for Chemists, New-York 1947, S. 139.

Affinität angibt nach welcher die metastabile Modifikation in die stabile übergeht, sie gibt uns also die Bedingung unter welcher eine energetische Änderung stattfinden kann. Im Falle des Gleichgewichtes ist die freie Energie gleich Null.

Auf diese Weise wird eine spezielle Formulierung des zweiten Gesetzes gegeben, mit der Beschränkung, dass sie nur für isotherme und umkehrbare Prozesse gültig ist. Die Rolle der freien Energie ist bekanntlich sonst bei nichtisothermen und nichtumkehrbaren Prozessen nicht so klar und so durchsichtig.

Wir haben oben erwähnt, dass wir hier noch nicht angeben können in welchem Masse sich verschiedene Gitterenergien einzeln mit der Temperatur ändern, wir können aber angeben in welcher Richtung das geschehen soll. Mit zunehmender Temperatur kann die Gitterenergie nur abnehmen. In diesem Fall wächst die Schwingungsenergie der Gitterbausteine, deren Effekt jedenfalls den Gitterkräften, welche die Gitterbausteine zusammenhalten, entgegengerichtet sein wird. Wir haben erwähnt, dass die Differenz beider Gitterenergien beim Schwefel vom absoluten Nullpunkt aufwärts mit der Temperatur abnimmt. Da beide Energien, jede für sich, mit der Temperatur abnehmen, ist es offenbar, dass die monokline Energie schneller abnimmt als die rhombische und beide an der Gleichgewichtstemperatur gleich werden. Diese Abnahme der Gitterenergie d. h. der freien Energie, bedeutet nicht, dass sie damit dem Gitter abgeführt sei, sie ist im Gitter geblieben, sie wurde nur »gebunden« und zwar eben durch die von aussen zugeführte Energie, welche im Körper als Schwingungsenergie vorhanden ist. Die Abnahme der Gitterenergie ist also gleich der Zunahme der gebundenen Energie.

Die Abnahme der (potentiellen) Gitterenergie bei der Erwärmung um 1°C ist gleich der entsprechender Zunahme der gebundenen Energie und wird als Entropie bezeichnet. Diese Definition kann mathematisch bekanntlich durch den Differentialquotienten

$$-\frac{dG}{dT} = S \quad (5)$$

ausgedrückt werden. Auf der Temperatur T wird also die gebundene Energie

$$-\frac{dG}{dT} \cdot T = ST \quad (6)$$

betragen.

Die Umwandlungsenergie, ΔH , besteht somit aus algebraischer Summe von freier, ΔG , und gebundener Energie $T \Delta S$.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (7)$$

Hier wird ΔH durch die Kirchhoff'sche Gleichung (3) gegeben, ΔG bedeutet die Differenz der Gitterenergien und $\Delta S = -\frac{d(\Delta G)}{dT}$ die Differenz der Entropien in obigem Sinn und wir bekommen eine der Formen der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung

$$\Delta G = \int_0^T \Delta C dT + \Delta H_0 + T \frac{d(\Delta G)}{dT} = \int_0^T \Delta C dT + \Delta H_0 - T \Delta S \quad (8)$$

welche alle drei Gesetze zusammenfasst.

Da die spezifische Wärme bei festen Körpern am absoluten Nullpunkt verschwindet, so muss gleichzeitig auch $\int_0^T \Delta C dT$ verschwinden. Dabei nimmt ΔG , nach Nernst einen bestimmten (konstanten) Wert $\Delta G_0 = \Delta H_0$ an, dessen Differentialquotient

$$-\frac{d(\Delta G_0)}{dT} = \frac{d(\Delta H_0)}{dT} = \Delta S_0 = 0 \quad (9)$$

ist, was wieder eine Form des dritten Gesetzes darstellt. Planck hat bekanntlich dieses Theorem verallgemeinert indem er für $T = 0$, $S_0 = 0$ annimmt.

Die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung können wir in konkretem Fall schreiben ($\Delta H_0 = \Delta G_0$)

$$\begin{aligned} G_m - G_r = \Delta G &= \int_0^T C_m dT - \int_0^T C_r dT + \Delta H_0 - T \left(\int_0^T \frac{C_m dT}{T} - \int_0^T \frac{C_r dT}{T} \right) \\ &= \int_0^T \Delta C dT + \Delta H_0 - T \Delta S = \Delta H - T \Delta S \quad (10) \end{aligned}$$

Durch Umformen bekommen wir für die Entropien beider Modifikationen

$$\begin{aligned} S_m &= \int_0^T \frac{C_m dT}{T} = \int_0^T \frac{C_r dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C dT + \frac{\Delta G_0}{T} - \frac{\Delta G}{T} = \\ &= \int_0^T \frac{C_r dT}{T} + \frac{\Delta H}{T} - \frac{\Delta G}{T} \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 S_r &= \int_0^T \frac{C_r dT}{T} = \int_0^T \frac{C_m dT}{T} - \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C dT - \frac{\Delta G_0}{T} + \frac{\Delta G}{T} = \\
 &= \int_0^T \frac{C_m dT}{T} - \frac{\Delta H}{T} + \frac{\Delta G}{T} \quad (11a)
 \end{aligned}$$

Am Umwandlungspunkt T_t wird $\Delta G = 0$ und wir bekommen für die Zunahme der Entropie beim Übergang des rhombischen in den monoklinen Schwefel, die sog. Umwandlungsentropie.

$$\int_0^{T_t} \frac{C_m dT}{T} - \int_0^{T_t} \frac{C_r dT}{T} = \frac{1}{T_t} \int_0^{T_t} \Delta C dT + \frac{\Delta G_0}{T_t} \quad (11b)$$

Die »totale« Entropie des monoklinen Schwefels $\int_0^{T_t} \frac{C_m dT}{T}$

besteht somit an der Umwandlungstemperatur aus folgenden Bestandteilen:

1) »Totale« Entropie des rhombischen Schwefels $\int_0^{T_t} \frac{C_r dT}{T}$

2) »Kinetische« Entropie $\frac{1}{T_t} \int_0^{T_t} \Delta C dT$, welche durch die Zu-

nahme der Energie bei der Zuführung von Wärme von aussen entstanden ist.

3) »Gebundene potentielle« Entropie $\frac{\Delta G_0}{T_t}$ welche durch die »Bindung« der potentiellen Energie ΔG_0 beim Zuführen der Wärme von aussen entstanden ist.

Die Bestandteile 1) bis 3) bilden an der Umwandlungstemperatur zusammen die »gebundene« Entropie.

4) Bei den Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur T_t im unterkühlten (metastabilen) Zustand verbleibt noch ein Teil »ungebundener« freier Energie ΔG deren Quotient

durch T , $\frac{\Delta G}{T}$, die Dimension einer Entropie hat und abzuziehen ist. Wir können diese Grösse als »freie potentielle« Entropie bezeichnen. An der Umwandlungstemperatur verschwindet dieses Glied.

Für $T = 0$ und folglich $\Delta H_0 = \Delta G_0$ wird die totale Entropie

$$S_{r,0} = S_{m,0} = 0$$

d. h. die P l a n c k'sche Fassung.

Das dritte Gesetz gilt also auch für unterkühlte, metastabile Systeme (hier monokliner Schwefel), was gewöhnlich nicht genug betont wird.⁶⁾

Das dritte Gesetz gilt eben für die totale d. h. für die gebundene und freie Entropie zusammen, nicht aber für die gebundene Entropie allein. Bei spontanem (irreversiblen) Übergang der metastabilen Phase in die stabile unterhalb der Gleichgewichtstemperatur, vermehrt sich die Entropie des Systems um $\Delta H/T - \Delta G/T$, wie das zweite Gesetz fordert.

Die Nernst'sche Fassung $\Delta H_0 = \Delta G_0$ stellt somit einen Spezialfall des ersten Gesetzes dar, während die P l a n c k'sche Fassung, $S_0 = 0$ als Spezialfall des zweiten Gesetzes aufgefasst werden kann. Das erste und das zweite Gesetz schmelzen am absoluten Nullpunkt zum dritten zusammen.

Am absoluten Nullpunkt gibt es nicht nur keine kinetische Energie, sondern auch keine gebundene Energie; die Energie kann hier nur als potentielle Energie ΔG_0 zwischen den Gitterbausteinen vorhanden sein. (Die sog. »Nullpunktenergie« bezieht sich auf das Innere der Atome und kommt hier nicht in Betracht.)

Die innere Energie des Kristallgitters besteht aus Oszillationen der Gitterbausteine. Die Gitterbausteine müssen oszillieren, da sie gegenseitig durch Gitterkräfte gebunden sind. Die Gitterbausteine können verschiedene Form, Grösse und Konfiguration haben und die Gitterkräfte können qualitativ und quantitativ einen verschiedenen Charakter haben. Ausserdem ist jedes Kristallgitter mehr oder weniger gestört. Das sind Ursachen wodurch das Bild innerer (Oszillations)Energie sehr kompliziert erscheint und deshalb auch wenig erforscht ist. Sicher ist nur das, dass es sich hier um Oszillationen (Rotationen) handelt. Da jede Oszillation einen gegenseitigen Übergang der kinetischen und der potentiellen Energie darstellt, können wir für die innere Energie des Kristallgitters sagen, sie bestehe in gewissem Moment aus einem bestimmten Prozent an »mittlerer« kinetischen Energie und einem gewissen Prozent an »mittlerer« potentieller Energie. Es steht ausser Zweifel, dass nur die Änderung der kinetischen Energie die Änderung der Temperatur bedingt (kinetischer Effekt) und nur die Änderung der potentiellen Energie die Änderung der Wärmekapazität bedingt (potentieller Effekt).

⁶⁾ P. C. Cross and H. C. Eckstrom, J. Chem. Physics, 10, 287 (1942).

Führen wir also von aussen dem Gitter Wärme zu, so wird offenbar ein Teil der zugeführten Energie zur Überwindung der Gitterkräfte, welche zwischen den Gitterbausteinen wirken, verwendet. Der Rest wird zur Vergrösserung der kinetischen Energie der Gitterbausteine verwendet. Mit Zunahme der Temperatur wird der Abschwächungseffekt der Gitterkräfte immer grösser bis an einem gewissen Punkt (Sublimation, Schmelzvorgang) die potentielle Energie vollkommen gebunden wird. Mit einem Worte die von aussen zugeführte Energie wird 1) zur Bindung der potentiellen Energie in dem Gitter und 2) zur Zunahme der kinetischen Energie der Gitterbausteine verwendet.

Bei der Abkühlung werden die Oszillationen immer schwächer bis sie am absoluten Nullpunkt ganz verschwinden. Mit dem Verschwinden der Oszillationsenergie verschwindet auch die kinetische Energie, die gebundene Energie, die Temperatur, die Wärmekapazität und die Entropie, und das Volumen nimmt seinen minimalen Wert V_0 an. Es verbleibt nur potentielle Energie.

Analoge Erscheinungen gelten im Prinzip auch für den fluiden Zustand wo auch neben der kinetischen auch die potentielle Energie vorkommt. Thermodynamische Interpretation der Systeme mit fluiden Komponenten wird dadurch erschwert, dass hier der (äussere und der innere) Druck nicht vernachlässigt werden kann, wie das bei rein festen Phasen praktisch die Regel ist, worüber im nächsten Aufsatz die Rede sein soll.

Viertes Gesetz der Thermodynamik?

Es entsteht nun die Frage ob dieses minimale Volumen V_0 auch oberhalb des absoluten Nullpunktes erreicht werden könnte. Durch Anwendung hoher Drucke (welche aber ganz enorm gross sein sollten) können wir uns vorstellen, dass das Volumen des Kristalls so stark abnimmt und die Kristallbausteine so nahe aneinander rücken, dass sie innerhalb des Gitters überhaupt nicht mehr ihre Plätze werden ändern können, oder mit anderen Worten die Kristallbausteine werden nicht oszillieren (rotieren) können. Im extremen Fall also, sollte die Temperatur auf Null sinken, wobei gleichzeitig auch die Wärmekapazität und die Entropie verschwinden müssten. Die ganze auf diese Weise dem Körper zugeführte riesige Energiemenge $\Delta H'$ befände sich im Körper in Form potentieller Energie $\Delta G'$, wobei $\Delta H' = \Delta G'$ wird. Die von vornherein im Körper enthaltene kinetische Energie würde auch in potentielle Energie übergehen.

A. F. Капустинский⁶⁾ kam im Jahre 1944 zu denselben Schlussfolgerungen, welche er folgendermassen formuliert:

$$\frac{d(\Delta G)}{dV} = \frac{d(\Delta H)}{dV} \quad \lim V = 0$$

$$\Delta G_0 = \Delta H_0 \quad \lim V = 0$$

$$S = \int_0^V \left(\frac{dp}{dt} \right) dV = 0 \quad \lim V = 0$$

⁶⁾ А. Ф. Капустинский, Рефераты научно-исследовательских работ за 1944 год., 40, 4931 (1946).

Er nimmt dabei $\lim V = 0$, was aber dem Stofferhaltungsgesetz widerspricht. Wir können nicht voraussetzen, dass durch extreme Drucke die Materie verschwinden sollte. Nach unseren obigen Darlegungen müssten wir als $\lim V = V_0$ annehmen.

Diese Analogie mit dem dritten Gesetz bezeichnet Kapustinskii als »Unmöglichkeit des perpetuum mobile vierter Art«, und wir könnten es als das vierte Gesetz bezeichnen. Man könnte sogar das dritte und dieses hypothetische vierte Gesetz zusammenfassend formulieren: Der Körper enthält bei seinem minimalen Volumen keine kinetische Energie. Das vierte Gesetz wäre ebenso »unerreichbar« wie das dritte.

Der Druck, welcher notwendig wäre um die Temperatur auf 0^0 abs. zu erniedrigen, dürfte von der Anfangstemperatur abhängen; je niedriger die Anfangstemperatur desto niedriger wäre der notwendige Druck. Bei 0^0 K genügt schon der Atmosphärendruck, wozu noch der Gravitationsdruck auf die Stoffteilchen zu berücksichtigen wäre. Experimentell könnte vielleicht eine Abkühlung bei sehr niedrigen Temperaturen erzielt werden, wo die kinetische Energie ohnehin schon klein ist.

Eine erste Andeutung über das Verhalten des Stoffes bei extremen Drucken gaben schon M. Polany⁸⁾ und Lewis und Randall⁹⁾ nach welchen die Entropie, analog dem dritten Gesetz bei extremen Drucken verschwinden sollte. Lewis und Randall betonen dabei, dass ein solcher Zustand experimentell kaum zu verwirklichen wäre.

Thermodynamik der festen Stoffe in graphischer Darstellung¹⁰⁾

Da bei festen Stoffen der Einfluss des Druckes praktisch vernachlässigt werden kann, können wir die Gibbs-Helmholtzsche Gleichung in einem zweidimensionalen Diagramm darstellen.

Die innere Energie des rhombischen bzw. des monoklinen Schwefels können wir schreiben:

$$H_r = \int_0^T C_r dT = \bar{C}_r T$$

bzw.

$$H_m = \int_0^T C_m dT + \Delta H_0 = \bar{C}_m T + \Delta H_0$$

wo der Ausdruck

$$\bar{C} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT \quad (12)$$

⁸⁾ M. Polany, Z. f. phys. Chem. 83, 339 (1913); Verh. d. D. Phys. Ges., 15, 156 (1913).

⁹⁾ G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics, New-York 1923, S. 446; Z. f. phys. Chem. 130, 532 (1927).

¹⁰⁾ Vgl. Acta physicochimica, I. c. 833 f. f.; Наука и техника, 3, 263 (1947), Hiemit sollen einige dortige Ausführungen berichtigt werden.

welchen wir als »kinetische Entropie« bezeichneten, als der »Extensitätsfaktor des kinetischen Anteiles der inneren Energie« aufgefasst werden kann.

Die Konstante ΔH_0 hat den Charakter der freien Energie am absoluten Nullpunkt, wie wir das schon früher gezeigt haben.

In beigelegtem Diagramm (S. 118) sind auf der Abszisse gleichzeitig eingetragen die Werte¹¹⁾ für

$C =$ Atomwärme, Wärmekapazität

$$\bar{C} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT = \text{kinetische Entropie}$$

$$-S = \frac{G - G_0}{T} = \text{potentielle Entropie, Planck'sche Funktion}$$

$$S = \int_0^T C dT = \text{totale Entropie}$$

In allen Fällen ist absolute Temperatur die Ordinate.

Für die Umwandlungsenergie des rhombischen in den monoklinen Schwefel haben wir, bei der Umwandlungstemperatur T_t , nach Kirchhoff

$$\Delta H = \int_0^{T_t} \Delta C dT + \Delta H_0 = \Delta \bar{C} T_t + \Delta H_0$$

Im CT -Diagramm kommt die Funktion $\int \Delta C dT$ als Fläche $C_r OC_m$ vor. Im $\bar{C}T$ -Diagramm kommt derselbe Wert $\Delta \bar{C} T_t$ als erstes Parallelogramm vor. Weder in dem ersten noch in dem zweiten Diagramm findet sich für die Konstante ΔH_0 kein Platz.

Führen wir in die transformierte Gibbs-Helmholtzsche Gleichung

$$\Delta G = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT + \Delta G_0$$

den Wert für \bar{C} , so erhalten wir

$$\Delta G = -T \int_0^T \frac{\Delta \bar{C} dT}{T} + \Delta G_0$$

¹¹⁾ H. Miething, Tabellen zur Berechnung des gesammten und des freien Wärmehaltes fester Körper, Halle a/S, 1920.

und für

$$\int_0^T \frac{\Delta \bar{C} dT}{T} = \Delta \bar{S} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \Delta C dT = \frac{-\Delta G + \Delta G_0}{T} \quad (13)$$

haben wir

$$\Delta G = \Delta G_0 - T \Delta S \quad (14)$$

welcher Ausdruck an der Umwandlungstemperatur T_t und $\Delta G = 0$ in

$$\Delta \bar{S} T_t = T_t \int_0^{T_t} \frac{dT}{T^2} \int_0^{T_t} \Delta C dT = \Delta H_0 = \Delta G_0 \quad (15)$$

übergeht.

Im ST -Diagramm zeigt uns also das zweite (horizontal straffierte) Parallelogramm die Abnahme der freien (potentiellen) Energie vom absoluten Nullpunkt bis zur Umwandlungstemperatur, welche gleich der Grösse ΔH_0 ist.

Die Funktion $\Delta \bar{S}$, welche wir als »gebundene potentielle Entropie« bezeichnen, kann als »Extensitätsfaktor des gebundenen Anteiles der freien (potentiellen) Energie aufgefasst werden.

Am Umwandlungspunkt T_t und für $\Delta G = 0$ übergeht die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung (8)

$$\text{in} \quad T_t \Delta S = \int_0^{T_t} \Delta C dT + \Delta H_0$$

was auch geschrieben werden kann

$$\int_0^{S_t} T d(\Delta S) + \int_0^{T_t} \Delta S dT = \int_0^{T_t} \Delta C dT + \Delta H_0$$

Setzen wir für

$$T d(\Delta S) = \Delta C dT$$

so erhalten wir bekanntlich

$$\int_0^{T_t} \Delta S dT = \Delta H_0 = \Delta G_0 \quad (16)$$

womit wir einen weiteren Ausdruck für die thermodynamische Konstante bekommen, welche im ST -Diagramm durch die (horizontal straffierte) Fläche $S_t O S_m$ dargestellt wird.

Durch die Ausdrücke (15) und (16) wird eine thermodynamische Interpretation dieser »thermodynamischen« Konstante gegeben, nach welcher ersichtlich ist, dass diese Konstante in engem Zusammenhang mit den kalorischen Eigenschaften des Systems im Gleichgewicht steht.

Im ST -Diagramm zeigt uns das dritte Parallelogramm die Zunahme der gesamten gebundenen Energie vom absoluten Nullpunkt bis zur Umwandlungstemperatur. Diese Fläche ΔST_t ist gleich der Summe der Parallelogramme ΔCT_t und $\Delta \bar{S}T_t$.

Nach der Differentiation der Gleichung (14) erhalten wir

$$-\frac{d(\Delta G)}{dT} = \Delta \bar{C} + \Delta \bar{S} = \Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C dT}{T}$$

d. h. die »totale Entropie« wird durch die Summe der »kinetischen« und der »potentiellen Entropie« dargestellt.¹²⁾

Die totale Entropie kann als »Extensitätsfaktor der gebundenen Energie« aufgefasst werden. In allen drei Fällen (kinetischer Anteil der inneren Energie, gebundener Anteil der freien Energie, gesammte gebundene Energie) ist die absolute Temperatur der »Intensitätsfaktor«.

Nach der Multiplikation mit T erhalten wir

$$T\Delta S = T\Delta \bar{S} + T\Delta \bar{C}$$

Durch Einführung der Werte für \bar{C} und \bar{S} erhalten wir die übliche Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung, zurück.

In unserem konkreten Fall berechnet sich für die Umwandlungswärme des Schwefels bei T_t (368,8 ~ 370°K). aus den Tabellen

$$T_t \Delta \bar{C} + T_t \Delta \bar{S} = \int_0^{T_t} \Delta C dT + \Delta H_0 = 57,5 + 42 = 99,5 \text{ cal.}$$

während direkte Messungen nach Tammann 100,5 und nach Brönstedt 104,3 cal. ergeben.

In unserem obigen Beispiel sind im System drei Energiearten definiert: innere Energie, freie Energie und gebundene Energie. Wo ist die Wärmeenergie? Für diese Energieart können wir den so viel gesuchten Extensitätsfaktor nicht definieren.

Die Energie tritt als Wärme nur in dem Moment auf, wenn sie als Folge der Temperaturdifferenz von einem Körper auf den anderen übergeht. Im System selbst gibt es keine Wärme, hier besteht nur innere, freie und gebundene Energie.¹³⁾

¹²⁾ C. Kämmerer, Z., f. ges. Kälteindustrie, 47, 188 (1940).

¹³⁾ F. H. MacDougall, l. c., 713; W. F. Luder l. c. 55.

H. H. Steiour¹⁴⁾ nimmt Stellung gegen diese Auffassung, wobei er sich auch an mehrere ältere Autoren beruft.

In den Beispielen, welche als Beweis des dritten Gesetzes gelten sollen, werden Entropien, entweder für die Gleichgewichtstemperatur (Phosphin, Cyclohexanol) oder für eine Temperatur, welche sich wenig von der Gleichgewichtstemperatur unterscheidet (Schwefel, Zinn) berechnet.

Es ergibt sich z. B. für Schwefel für die Standardtemperatur 298° ~ 300°K

$$T\Delta\bar{C} + T\Delta\bar{S} = 41 + 27 = T\Delta\bar{S} = 68$$

bezw.

$$\Delta\bar{C} + \Delta\bar{S} = 0,14 + 0,09 = 0,23$$

Nach direkter Berechnung, nach der Formel $\int_0^T \frac{CdT}{T}$ ergeben

sich die Standardwerte mit $S_r^\circ = 7,80$ bzw. $S_m^\circ = 8,03$, d. h. $S_m^\circ - S_r^\circ = 0,23$. Die Umwandlungsentropie bei der Standardtemperatur, berechnet nach der Gl. 11, aber ohne Berücksichtigung des Gliedes $-\Delta G/T$, wie das in der Regel üblich ist, ergäbe sich dieser Wert mit $0,14 + 0,14 = 0,28$, also um 0.05 E. E. zu hoch. Mit Berücksichtigung von $-\Delta G/T$ wird die Differenz natürlich 0,23. Eine solche Diskrepanz, welche nur bei metastabilem Zustand vorkommt, wird sonst durch Heranziehen einer »Nullpunktsentropie« erklärt, was nach obigem, in diesem Fall nicht zulässig erscheint. Nach den neuesten Messungen werden heute als Standardwerte $S_r^\circ = 7,62$ und $S_m^\circ = 7,78$ angenommen. Beim System: weisses und graues Zinn sind die entsprechenden kalorischen Messungen noch nicht ganz verlässlich.¹⁵⁾

Alle obige Überlegungen und Schlussfolgerungen sollten auch noch statistisch interpretiert werden, worin ich mich nicht einlassen kann.

Schliesslich sei noch bemerkt werden, dass hier ständig »ideale« feste Körper d. h. Kristalle ohne Gitterstörungen stillschweigend verstanden werden. Obige Gleichungen gelten eigentlich streng genommen nur für ein einzelnes ideales Kristallindividuum, denn nur ein solches hat am absoluten Nullpunkt eine einzige »Wahrscheinlichkeit«, Entropie also gleich Null, was schon für Kristallpulver nicht mehr gesagt werden kann. Das dritte Gesetz gilt aber trotzdem auch für (metasta-

¹⁴⁾ H. H. Steiour, l. c. 15.

¹⁵⁾ E. Cohen und A. L. Moesveldt, Z. f. phys. Chem., 115, 158 (1933).

bile) »natürliche« Kristalle d. h. für solche mit Gitterstörungen und sogar für »Kristallmehl« und analytische »Niederschläge«. Diese Fälle können analog wie unterkühlte Gase und unterkühlte Flüssigkeiten interpretiert werden, wie ich das schon früher gezeigt habe¹⁶⁾, worüber noch ausführlicher in folgendem Aufsatz berichtet werden soll.

Zusammenfassung

1) Ein Teil der Wärme, welcher von aussen dem Kristall zugeführt wird, wird zur Vermehrung der kinetischen Energie d. h. zur Erhöhung der Temperatur verbraucht, (»kinetischer Effekt«); der restliche Teil wird zur »Bindung« (Überwindung) der potentiellen Gitterenergie verwendet, was mit der Änderung der Wärmekapazität im Zusammenhang steht (»potentieller Effekt«). Am absoluten Nullpunkt ist die freie Energie identisch mit der Gitterenergie des Kristalls.

2) Wenn wir im Gedankenexperiment am absoluten Nullpunkt dem stabilen Gitter des rhombischen Schwefels Energie zuführen, wird es in metastabiles Gitter des monoklinen Schwefels übergehen. Die ganze auf diese Weise von aussen zugeführte Energie ΔH_0 verbleibt im monoklinen Gitter als freie potentielle Energie ΔG_0 zurück. Das so gewonnene Gitter befindet sich jetzt in einem »abnormalen Zwangszustand« mit der »Tendenz von selbst« in den »normalen« Zustand überzugehen. Es bestehen aber »Hemmungen«, welche nicht in unsere thermodynamische Gleichungen eingehen und welche diesen Übergang hindern. Durch den Ausdruck $\Delta H_0 = \Delta G_0$ wird das dritte Gesetz gegeben (Nernst'sche Fassung). Um am absoluten Nullpunkt zu verbleiben muss der Übergang des rhombischen in das monokline Gitter als unendlich langsam vor sich gehend aufgefasst werden. Jede Bewegung der Kristallteilchen bedeutet schon Temperatur, was mit dem Princip der Unerreichbarkeit des absoluten Nullpunktes im Einklang steht.

3) Entropie wird als Maass für die Abnahme der freien Gitterenergie mit der Temperatur definiert.

4) Die »totale« Entropie des monoklinen Schwefels

$$\int_0^T \frac{C_m dT}{T} = \int_0^T \frac{C_r dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^T (C_m - C_r) dT + \frac{\Delta G_0 - \Delta G}{T}$$

besteht aus »totaler« Entropie des rhombischen Schwefels $\int_0^T \frac{C_r dT}{T}$

¹⁶⁾ V. Njegovan, Atti l. c. 387, 388.

und der »Umwandlungsentropie«, welche ihrerseits wieder aus »kinetischer« Entropie $\frac{1}{T} \int_0^T (C_m - C_r) dT$ und der »potentiellen« Entropie $\frac{\Delta G_0 - \Delta G}{T}$ (P l a n c k'sche Funktion) besteht. An der

Umwandlungstemperatur T_t wo $\Delta G = 0$ ist (Gleichgewicht), reduziert sich die potentielle Entropie auf den Ausdruck $\Delta G_0/T$. Im Gleichgewichtszustand sind alle diese Entropiearten als »gebunden« zu betrachten. Unterhalb der Umwandlungstemperatur T_t , im unterkühlten, metastabilen, Gebiet kommt noch die freie potentielle Entropie $-\Delta G/T$ zur Geltung, welche auch in Rechnung gezogen werden muss. Die Nichtbeachtung dieser Grösse führt zu Diskrepanzen zwischen der Berechnungen der Entropie nach der linken und nach der rechten Seite der obigen Gleichung, welche üblicherweise der »Nullpunktsentropie« zugesprochen werden. Am absoluten Nullpunkt, $T = 0$, wo $\Delta H_0 = \Delta G_0$ ist, wird $S_{m,0} = S_{r,0} = 0$ (P l a n c k'sche Fassung). Das dritte Gesetz gilt somit für die totale Entropie nicht aber für die gebundene Entropie allein. Es gilt somit vollkommen und ausnahmslos für unterkühlte, metastabile Systeme.

5) Die Nernst'sche Fassung des dritten Gesetzes $\Delta H_0 = \Delta G_0$ stellt einen speziellen Fall des ersten Gesetzes und die P l a n c k'sche Fassung $S_0 = 0$ einen speziellen Fall des zweiten Gesetzes dar. Beide Gesätze schmelzen am absoluten Nullpunkt in das dritte zusammen.

6) Am absoluten Nullpunkt verschwindet mit der Temperatur die Wärmekapazität, die Entropie, die kinetische und die gebundene Energie, es verbleibt nur die potentielle Energie. Das Volumen des Körpers nimmt dabei seinen minimalsten Wert, V_0 , an.

7) Das minimalste Volumen V_0 sollte wohl auch durch ganz enorme Drucke erreicht werden können, wobei, im extremen Fall, die Temperatur, Wärmekapazität, Entropie, kinetische und gebundene Energie verschwinden sollten. So ein extremer Fall wäre ebenso »unerreichbar« wie durch die Abkühlung unter gewöhnlichem Druck.

8) Da bei festen Stoffen der Einfluss des (atmosphärischen) Druckes praktisch vernachlässigt werden kann, können feste Systeme im zweidimensionalen Diagramm dargestellt werden.

9) Als »Extensitätsfaktoren« der inneren, freien und gebundenen Energie sind kinetische Entropie $C = \frac{1}{T} \int \Delta C dT$, potentielle Entropie $S = \frac{\Delta G_0 - \Delta G}{T}$ und totale Entropie $S = \int \frac{\Delta C dT}{T}$ zu bezeichnen. In allen drei Fällen stellt die absolute Temperatur den »Intensitätsfaktor« dar.

10) Die sog. »thermodynamische Konstante« $\Delta H_0 = \Delta G_0$ steht im engen Zusammenhang mit den thermischen Eigenschaften des Systems, wenn es sich im Gleichgewicht befindet.

11) Da »Wärme« nicht im Körper als solche sich befindet und nur beim Übergang der Energie von höherer Temperatur auf niedrigere auftritt, kann der Extensitätsfaktor der Wärme nicht definiert werden.

12) Konsequente Beachtung der potentiellen Energie im Zusammenhang mit dem dritten Gesetz wird als »totale« Thermodynamik bezeichnet.

STAATLICHE ARZNEIMITTELFABRIK
PLIVA

ZAGREB, KROATIEN, JUGOSLAWIEN Eingegangen am 5. Mai 1949.

IZVOD

Totalna termodinamika I

Totalna termodinamika čvrstih sistema

V. N. Njegovan

1) Jedan deo kristalu spolja privedene toplote troši se na povećanje kinetičke energije t. j. na povišenje temperature; ostatak se troši na vezanje (savladavanje) slobodne (potencijalne) rešetkine energije, što utiče na promenu toplotnog kapaciteta. Slobodna je energija na apsolutnoj nuli identična sa rešetkinom energijom kristala.

2) Privedemo li u zamišljenom eksperimentu na apsolutnoj nuli energiju stabilnoj rešeci rompskog sumpora, preći će ona u metastabilnu rešetku monoklinskog sumpora. Sva na taj način spolja privedena energija ΔH_0 zaostaje u monoklinskom sumporu kao slobodna potencijalna energija ΔG_0 . Tako dobivena rešetka nalazi se sada u abnormalnom (prisiljenom) stanju, pa ima tendenciju, da se s vremenom sama od sebe vrati u normalno stanje. Postoje međutim zapreke, koje ne ulaze u naše termodinamičke jednačine i koje taj povratak preče. Izrazom $\Delta H_0 = \Delta G_0$ dan je treći zakon (Nernstova definicija). Da bi mogli da ostanemo na apsolutnoj nuli, moramo taj prelaz rompske rešetke u monoklinsku da zamislimo neizmerno polaganim. Svako kretanje čestica kristala znači već temperaturu, a to se slaže sa principom, da je nemoguće postići apsolutnu nulu.

3) Entropija definovana je kao mera za opadanje slobodne rešetkine energije sa porastom temperature.

4) Totalna entropija monoklinskog sumpora

$$\int_0^T \frac{C_m dT}{T} = \int_0^T \frac{C_r dT}{T} + \frac{1}{T} \int_0^T (C_m - C_r) dT + \frac{\Delta G_0 - \Delta G}{T}$$

sastoji se iz totalne entropije rompskog sumpora $\int \frac{C_r dT}{T}$ i preobražajne en-

tropije, koja se opet sastoji iz kinetičke entropije $\frac{1}{T} \int (C_m - C_r) dT$ i poten-

cijalne entropije $\frac{\Delta G_0 - \Delta G}{T}$ (Planckova funkcija). Na preobražajnoj tempera-

turi T_t , kad je $\Delta G = 0$ (ravnoteža), sva se ta tri oblika entropije mogu smatrati vezanim. Ispod preobražajne temperature T_t , u pothlađenom (metastabilnom) području dolazi do izražaja još i slobodna potencijalna entropija $\Delta G/T$, koju također treba uzeti u račun. Ako se ona zanemari, nastaju diskrepancije između računa na levoj i onog na desnoj strani gornje jednačine, što se obično pripisuje »entropiji na apsolutnoj nuli«. Na apsolutnoj nuli, $T=0$, gdje je $\Delta H_0 = \Delta G_0$, bit će $S_{m,0} = S_{r,0} = 0$ (Planckova definicija). Treći zakon vrijedi prema tome za totalnu entropiju, a ne za vezanu entropiju samu. On vrijedi potpuno i bez izuzetka i za pothlađene (metastabilne) sisteme.

5) Nernstova definicija trećeg zakona $\Delta H_0 = \Delta G_0$ predstavlja specijalan slučaj prvog zakona, dok je Planckova definicija $S_0 = 0$ specijalan slučaj drugog zakona. Oba ova zakona slevaju se dakle na apsolutnoj nuli u treći zakon.

6) Na apsolutnoj nuli nestaje sa temperaturom toplotni kapacitet, entropija, kinetička i vezana energija, a ostaje samo potencijalna energija. Pri tome volumen tela poprima svoju najmanju vrednost V_0 .

7) Najmanji volumen V_0 mogao bi se postići i upotrebom enormno velikog pritiska. Pri tom bi u ekstremnom slučaju morali da nestanu i temperatura, toplotni kapacitet, entropija, kinetička i vezana energija. Takav se ekstremni slučaj isto tako ne može postići kao ni hlađenjem pod običnim pritiskom.

8) Kako se kod čvrstih materija učinak (atmosferskog) pritiska može da zanemari, mogu se čvrsti sistemi prikazati u dvodimenzionalnom sistemu.

9) Faktori ekstenziteta unutarnje, slobodne i vezane energije su kinetička entropija $\bar{C} = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta C dT$, potencijalna entropija $\bar{S} = \frac{\Delta H_0 - \Delta G}{T}$ i to-

talna entropija $S = \int_0^T \frac{\Delta C dT}{T}$. U sva tri slučaja temperatura je faktor in-

tenziteta.

10) T. zv. »termodinamička konstanta« $\Delta H_0 = \Delta G_0$ stoji u uskoj vezi sa termodinamičkim osobinama sistema, kad se on nalazi u ravnoteži.

11) Kako se toplota ne nalazi u telu, već se javlja tek kod prelaza energije sa više na nižu temperaturu, ne može se definovati faktor ekstenziteta za toplotu.

12) Konzekventno uzimanje u obzir potencijalne energije u vezi sa trećim zakonom naziva se »totalnom« termodinamikom.

DRŽAVNA TVORNICA LIJEKOVA
PLIVA
ZAGREB

Primljeno 5. svibnja 1949.