

**TOTALE THERMODYNAMIK. II.**  
**TOTALE THERMODYNAMIK FLUIDER SYSTEME**

V. N. Njegovan

**Kalorische Zustandsgleichung des fluiden Zustandes**

Thermodynamische Gesetze können nur dann auf fluide Systeme angewendet werden, wenn sie mit der thermischen Zustandsgleichung kombiniert auftreten. Quantitative Interpretation solcher Systeme wird dadurch erschwert dass wir keine allgemeingültige quantitative thermische Zustandsgleichung besitzen. Das gilt noch im stärkeren Masse für die totale Interpretation d. h. für solche, welche nicht nur über kinetische sondern auch über potentielle Energie Rechnung führt. Verwenden wir, wie das sonst üblich ist, die Clapeyron'sche Zustandsgleichung für ideale Gase,  $pv = RT$ , so wird sich unsere Interpretation innerhalb eines relativ engen Gebietes bewegen, welche uns kein richtiges und reales Bild insbesondere nicht unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen geben kann, schon deshalb nicht, weil sie keine Rücksicht auf den potentiellen Anteil (Effekt) nimmt.

Doch können wir bestimmte und recht reale thermodynamische Vorstellungen erhalten, wenn wir zur Not die bekannte allgemeine qualitative thermische Zustandsgleichung, AQUALTZG (nach Amagat, bzw. nach Hirn)

$$(p + \pi)(v - b) = PV = RT \quad (1)$$

oder für  $C = 1/v - b = 1/V$

$$p + \pi = P = \frac{RT}{v - b} = RTC \quad (1a)$$

verwenden.

Darin bedeutet  $p$  den Translationsdruck (thermischer Druck), welchem entgegen der äussere Druck grösstenteils das Gleichgewicht hält,  $\pi$  ist die Anziehungskraft (Kohäsion), welcher auch ein entsprechender Anteil des Translationsdruckes das Gleichgewicht hält,  $b$  ist die abstossende Kraft (Repulsion, Kovolumen) zwischen den Molekülen, welche teilweise durch die Kohäsion kompensiert wird.

Während der Translationsdruck und die Repulsion nach aussen (zentrifugal) gerichtet sind, wirken der äussere Druck und die Kohäsion nach innen (zentripetal). Die Kohäsion und die Repulsion bilden zusammen den »inneren Druck«.

Ausser diesen vier Kräften kommt noch als fünfte die Gravitation der Erde hinzu, welche nach unten gerichtet ist, welche aber bei »normalen« Verhältnissen gegen die ersten vier Kräfte verschwindet und üblicherweise vernachlässigt wird.

Die Grössen  $\pi$  und  $b$  ändern sich mit der Temperatur und Druck nach den Gesetzen die wir heute nicht allgemein quantitativ erfassen können.<sup>1)</sup> Während bei gewöhnlichen Gasen in der Regel der Translationsdruck (thermischer Druck) die Hauptrolle spielt, treten bei komprimierten Gasen, Dämpfen, Flüssigkeiten und Gläsern die Kohäsion und die Repulsion also insgesamt der innere Druck und auch die Gravitation in den Vordergrund.

Obige Zustandsgleichung kann uns die Verhältnisse zwar nicht quantitativ wiedergeben, sie ist aber im Stand uns qualitativ einen Aufschluss über Zustände in den extremsten Temperatur- und Druckgebieten zu geben. Sie gilt prinzipiell für das gesamte fluide Zustandsgebiet (Gase, Flüssigkeiten, Gläser). Mit ihrer Hilfe kann eine ganze Reihe thermodynamischer Begriffe des fluiden Zustandes einfach und anschaulich wenn auch nur qualitativ abgeleitet werden, wodurch uns diese Begriffe in einer recht plastischen und anschaulichen Form erscheinen.

Durch konsequente Berücksichtigung der AQUALTZG können wir die Zustandsänderungen fluider Stoffe, einfach und rein phänomenologisch im Einklang mit dem dritten Gesetz, bis auf den absoluten Nullpunkt extrapolieren.

Durch Kombination mit dem ersten thermodynamischen Gesetz erhalten wir die sog. kalorische Zustandsgleichung oder die Energiegleichung. (Die Kombination der thermischen Zustandsgleichung mit der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung wird gelegentlich als kanonische Zustandsgleichung bezeichnet).

Fassen wir die Enthalpie  $H$ , als Funktion von  $T$  und  $P = p + \pi$  d. h.

$$H = \Phi(T, P) = \Phi(T, p + \pi)$$

wo  $\pi = \varphi(T, p)$  ist, so bekommen wir den Ausdruck für die kalorische Zustandsgleichung (Energiegleichung)

$$\begin{aligned} dq &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - v\right] dP \\ &= C_p dT - (v - b) dP \\ &= C_p dT - V dP \end{aligned} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Vgl. J. J. van Laar, Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten, Leipzig, 1924, s. 12, 69.

Der Ausdruck  $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = b$  ist identisch mit dem Kovolumen (Repulsion), aber nicht als Funktion von  $p$  (kleines  $p$ ), sondern als Funktion von  $P = p + \pi$  (grosses  $P$ ).

Der Ausdruck  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_p dT$  ist nicht identisch mit  $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT = C_p dT$  da  $p = \text{konst.}$  nicht zugleich  $P = \text{konst.}$  bedingt, weil  $\pi$  auch von der Temperatur abhängt.

Die Funktion  $\pi$  hat naturgemäss den Charakter eines totalen Differentialies,

$$d\pi = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial \pi}{\partial p}\right)_T dp.$$

Für  $p = \text{konst.}$  (Isobare) und  $dq = C_p dT$  erhalten wir:

$$\begin{aligned} C_p dT &= C_p dT + (v - b) \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p dT \\ &= C_p dT - V d\pi_p \end{aligned} \quad (2a)$$

wobei  $\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_p dT = d\pi_p$  die Änderung der Kohäsion mit der Temperatur bei konstantem Druck bedeutet.

Wenn auch  $C_p dT$  bzw.  $V d\pi_p$  experimentell nicht ermittelt werden können, sollen sie später als Hilfsfunktionen bei der Ableitung anderer thermodynamischen Grössen dienen.

Analoge Überlegungen gelten natürlich auch für die innere Energie  $U$ , als Funktion von  $T$  und  $V$ .

Bei festen Stoffen, wo der Einfluss des Druckes vernachlässigt werden kann, reduziert sich die kalorische Zustandsgleichung auf  $dq = dH = CdT$ . (Siehe S. 118).

### Die Entartung der Gase

Stellen wir uns einen vertikalen hohlen und vollständig leeren Zylinder von der Höhe der Erdatmosphäre vor, am Boden desselben befindet sich eine genügende Menge krystallisierten Gases am absoluten Nullpunkt. Um das Gitter vollständig zu zerstören ist es notwendig ihm von aussen eine gewisse Energie  $\Delta q_0$  zuzuführen. Dieselbe kann aber nicht den Charakter einer Wärme haben. Das Kristallgitter zerfällt in einen »Haufen« unregelmässig zusammen aufgeworfener Moleküle, welche infolge der Gravitation und der gegenseitigen Kohäsion zusammengehalten werden. Dieser Haufen hat gegen aussen den Anschein einer festen (amorphen) Masse. Da die Temperatur  $T = 0$  ist, befinden sich deren Moleküle in einer absoluten Ruhe. Die Wirkung der Energie

$\Delta q_0$  besteht eben und nur darin, dass die Materie aus einem geordneten in einen ungeordneten Zustand übergegangen ist.

Die ganze von aussen zugeführte Energie ist jetzt als potentielle Energie aufgesammelt, jeden Moment bereit in Form von »freier Energie« (freier Enthalpie, thermodynamischen Potentials)  $\Delta F_0$  ( $\Delta G_0$ ) sich frei zu machen. Der ganze Molekülhaufen befindet sich jetzt »eingefroren« und metastabil im »falschen Gleichgewicht«, insoferne »Hemmungen« vorhanden sind, welche die thermodynamische Forderung zur Erreichung des »echten« Gleichgewichtes hindern.

Diese Umwandlung aus dem kristallisierten Zustand in den amorphen sowie auch umgekehrt müssen wir uns mit unendlich kleiner Geschwindigkeit vorstellen um auf dem absoluten Nullpunkt zu verbleiben. Alles oben gesagte ist vollkommen analog dem Uebergange zweier fester Schwefelmodifikationen am absoluten Nullpunkt.

Erwärmen wir diesen Haufen von  $0^\circ$  bis  $1^\circ\text{K}$ , so müssen wir von aussen die Energie-(Wärme-)menge  $C_{v,0}$  ( $C_{p,0}$ ) zuführen. Zur Erwärmung auf  $2^\circ\text{K}$  müssen wir  $2C_{v,0}$  ( $2C_{p,0}$ ) zuführen usw. Bei dieser Erwärmung beginnen anfangs zuerst einzelne Moleküle (»quantenhaft«) äusserst langsam translatorische Bewegungen auszuführen. Die Moleküle halten sich noch immer, wegen der Erdgravitation und der gegenseitigen Kohäsion eng aneinander angelagert und ändern nur wenig ihre Lage im Raume und gegeneinander. Infolge Raummangels und der gegenseitigen Störung können sie, wenn sie auch mehratomig sind, noch keine Rotationen ausführen, da gegenseitige Impulse noch sehr klein sind. Mehratomige Moleküle benehmen sich also bei dieser niedrigen Temperatur als monoatomige, wie das beim leichtesten Gase, mit kleinstem Drehmoment, dem Wasserstoff, noch bei relativ hohen Temperaturen der Fall ist.

Da die Translationsenergie hier noch sehr klein ist, wird auch der thermische Druck (Translationsdruck)  $p$  noch sehr klein sein. Die Kohäsion  $\pi$ , als Resultat der gegenseitigen Anziehung der Moleküle, welche noch sehr eng aneinander angelagert sind, sowie infolge der Gravitationswirkung, wird einen bestimmten Wert zeigen; ihre Wirkung wird sogar die Wirkung des Translationsdruckes übertreffen.

Am absoluten Nullpunkt, wird also der gesammte Druck einen bestimmten Wert  $\pi_0 - b_0$  (Kohäsion minus Repulsion) haben, während der Translationsdruck  $p_0 = 0$  wird, da es am absoluten Nullpunkt eben keine Translation geben kann.

Mit zunehmender Temperatur nimmt allmählich auch die Translationsgeschwindigkeit zu und das Volumen des Haufens wächst im Zylinder. Der thermische Druck kommt immer mehr

zur Geltung, während die Wirkung der Gravitation und der Kohäsion in den Hintergrund tritt. Der Molekülhaufen, wird allmählich in einen »Gasnebel« übergehen, welcher gegen oben allmählich schwächer wird und schliesslich verschwindet, eine vollkommen Analogie mit der Perrin'schen Mastixaufschwemmung.

Bei weiterer Erwärmung geraten die Moleküle in immer stärkere gegenseitige Kollisionen, einzelne und allmählich alle beginnen zu rotieren. Bei noch höheren Temperaturen kommen innerhalb Molekülen Oszillationen und bei noch höheren auch Dissoziationen hinzu. Das Gas steigt immer höher im Zylinder aber immer so, dass seine Konzentration allmählich abnimmt.

Auf relativ hohen Temperaturen wird diese Konzentrationsänderung innerhalb bestimmten Höhendifferenzen so klein sein, dass das Gas als homogen betrachtet werden kann; die Gaskonzentration und der Gasdruck sind innerhalb dieser Höhendifferenz praktisch als konstant anzusehen.

Bei der Abkühlung wiederholen sich alle diese Erscheinungen in entgegengesetzter Richtung, bis auf dem absoluten Nullpunkt der Translationsdruck wieder auf  $p_0 = 0$  gefallen ist, und die Kohäsion der ruhenden Moleküle den Wert  $\pi_0$  angenommen hat. Das Gasvolumen reduziert sich auf das Eigenvolumen der Gasmoleküle sammt den entsprechenden Zwischenräumen und bildet das Kovolumen (Repulsion) am absoluten Nullpunkt  $b_0$ . Das Gas hat hier, im Einklang mit dem dritten Gesetz, sein kleinstes Volumen angenommen.

Unsere AQUALTZG (1) reduziert sich jetzt auf

$$(0 + \pi_0)(b_0 - b_0) = R \cdot 0 = 0 \quad (1b)$$

Diese Extrapolation des Gaszustandes auf dem absoluten Nullpunkt hat aber nur einen theoretischen (fiktiven) Wert. Wenn uns auch gelingen sollte das Gas, als solches, auf den absoluten Nullpunkt abzukühlen, so würde es sich in einem sehr metastabilen (unterkühlten) Zustand befinden. Die ganze ihm von aussen zugeführte Energie  $\Delta q_0$  wäre als potentielle Energie zwischen ruhenden Molekülen, vorhanden sein. Solches »Gas« könnte sehr leicht wieder zurück in den festen (kristalisierten) Zustand übergehen, wobei die ganze ihm von aussen zugeführte Energie  $\Delta q_0$  als freie Energie (thermodynamischer Potential)  $\Delta F_0 (\Delta G_0)$  auftreten würde.

Die Grösse dieser (wohlgemerkt potentieller) Energie wäre gerade das Mass für die Stärke der Metastabilität des unterkühlten Gases. Bisher ist es nicht gelungen bei den Gasen diesen Zustand in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu realisieren, wie das in mehreren Fällen bei den festen und flüssigen Stoffen der Fall ist.

Mit zunehmender Temperatur nimmt allmählich die freie Energie des unterkühlten Gases ab, bis sie an bestimmter Temperatur auf Null absinkt. Auf dieser Temperatur befinden sich beide Aggregatzustände im gegenseitigen Gleichgewicht. Das ist der Sublimationspunkt, welcher übrigens auch vom Druck abhängig ist und im  $pT$ -Diagramm durch die Sublimationslinie dargestellt wird.

Der metastabile (unterkühlte) Gaszustand unterhalb der Sublimationstemperatur, wäre eben dadurch charakterisiert, dass die (zentripetalen) Gitterkräfte (potentielle Energie), welche die Moleküle zusammenhalten stärker sind als die (zentrifugale) Gastranslation (kinetische Energie), welche die Gasteilchen auseinander treibt.

Mit zunehmender Temperatur nimmt die Translationsenergie zu, so dass sie an einer bestimmten (Sublimations-) Temperatur den entgegengerichteten Wert der Gitterenergie erreicht und dieselbe vollständig paralisiert, der Gaszustand und der feste Zustand befinden sich im Gleichgewicht.

Die freie Energie wird hier somit durch die Differenz zwischen der zentripetalen (potentiellen) Gitterenergie des festen Zustandes und der zentrifugalen (kinetischen) Translationsenergie des Gaszustandes, gegeben. (Die Rotations- und Oszillationsenergie können wir hier vorläufig vernachlässigen). Im Falle des Gleichgewichtes befinden sich eben beide Energiearten im Gleichgewicht d. h. die freie Energie ist gleich Null. Da aber das Gleichgewicht auch von dem äusseren Druck abhängt, so wird es bei verschiedenen Drucken auf verschiedenen Stellen der »Sublimationslinie« auftreten.

Nur an der Sublimationslinie kann also das Gas als »Dampf« im stabilen (echten) Gleichgewicht mit dem festen (kristallisierten) Bodenkörper (Phase) stehen. Oberhalb dieser Linie ist es auch als stabiles Gas oder »überhitzter« Dampf stabil.

Unterhalb der Sublimationslinie kann es nur als »unterkühltes« Gas (Dampf) bestehen, wobei die Gitterenergie grösser als die Translationsenergie ist. Die freie Energie hat in diesem Fall potentiellen und zentripetalen (positiven) Charakter. So ein Zustand kann gelegentlich realisiert werden.

Beim »überhitzten« festen Bodenkörper wo die Translationsenergie grösser als die Gitterenergie wäre, hätte die freie Energie kinetischen und zentrifugalen (negativen) Charakter. So ein Zustand ist kaum realisierbar.

Im konkreten Fall der Sublimation zeigt sich uns der Begriff der freien Energie noch anschaulicher als beim Beispiel der beiden Schwefelmodifikationen.

Der Gaszustand (Haufen, Nebel) in welchem sich die Gravitation (Druck) äussert, ist als »entartet« zu betrachten. In der

heutigen Wissenschaft wird die Einwirkung der Gravitation konsequent vernachlässigt, sie kann deswegen keine anschauliche Darstellung der entarteten Gase geben. Da die Erdgravitation relativ klein ist, so wird die Entartung bei gewöhnlichen Temperaturen und nicht zu grossen Niveaudifferenzen praktisch nicht bemerkbar und kann vernachlässigt werden. Sie wird erst bei grossen Höhendifferenzen deutlich. Wenn wir die Erdatmosphäre innerhalb relativ kleinen Niveaudifferenzen (also im »homogenen« Gravitationsfeld) beobachten, werden wir keine Entartung bemerken können. Nehmen wir aber die ganze Atmosphäre als Ganzes (»inhomogenes Gravitationsfeld«), dann wird sie uns ein entartetes Gas darstellen. So eine Degeneration könnte offenbar auch bei gewöhnlicher Temperatur in einer Svedberg'schen Ultrazentrifuge vielleicht am Joddampf, beobachtet werden.

In der Astrophysik sind sog. »weisse Zwerge« bekannt, welche als Akkumulationen entarteter Gase aufzufassen sind. Ihre Gravitationsfelder sind 13.000 bis 3.400.000 stärker als jene der Erde, während ihre Temperaturen zwischen 7.000°C und 28.000°C geschätzt werden. Der atmosphärische Gradient der durchsichtigen Gasschicht an diesen Sternen beträgt aber nur 15 bis 940 cm. Die Entartung ist hier so stark, dass wir sogar von einer »Gasoberfläche« reden könnten. Sie können gewissermassen als Flüssigkeiten unter grossem Druck betrachtet werden.

Die Entartung der Gase ist somit die Folge eines mehr oder weniger starken Gravitationsfeldes. Sie soll nicht in der Nähe des absoluten Nullpunktes gesucht werden, wie das heute geschieht, da das Gas hier in einem sehr metastabilen Zustande auftreten müsste. Auf der Erde könnte die Entartung wie oben erwähnt nur in künstlichen Gravitationsfeldern der Ultrazentrifuge gesucht werden.

Zum Schluss soll noch folgendes erwähnt werden. Da bei den entarteten Gasen der Druck sich mit der Höhe ändert, verliert der Begriff des äusseren Druckes hier seinen richtigen Sinn. Wie sollen wir in unserem Zylinder den thermischen Druck (Translationsdruck) von aussen durch den Stempel beeinflussen, wo er sich mit der Höhe ändert? Auch das Volumen eines solchen Gases ist nicht streng definierbar, da sich die Konzentration mit der Höhe ändert.

Damit im Zusammenhang wird bei sehr niedrigen Temperaturen auch der Unterschied zwischen  $C_v$  und  $C_p$ ,  $U$  und  $H$ ,  $F$  und  $G$ , gegenstandslos. In der Nähe des absoluten Nullpunktes verschmelzen die Begriffe  $C_v$  und  $C_p$ ,  $U$  und  $H$ , und  $F$  und  $G$  zusammen, wie wir das oben durch eingeklammerte Werte ( $C_p$ ), ( $H$ ) und ( $G$ ) angezeigt haben.

Ausserdem ist es zu erwarten, dass für  $C_v$  bzw.  $C_p$  in der Nähe des absoluten Nullpunktes andere Werte als für ideale

Gase anzunehmen wären, da hier eben die Gase nicht ideal sein können, (wie das seinerzeit Nernst angenommen hat) weil der Translationsdruck weit hinter der Kohäsion und Gravitation zurücktritt und die innere Energie hauptsächlich aus potentieller Energie besteht.

Obige Ueberlegungen, welche für die Sublimation ausgeführt wurden, gelten notwendig im Princip auch für die Verdampfung nur mit dem Unterschied, dass an Stelle der Gitterkräfte die Verflüssigungskräfte treten.

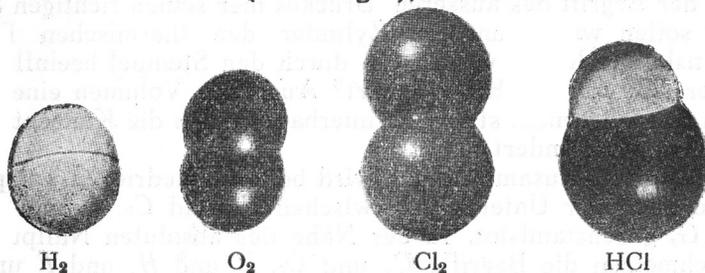
Durch obige Darstellung erklärt sich ganz einfach eine »der grössten Überraschungen die der neuere naturwissenschaftliche Fortschritt gebracht hat.«<sup>2</sup>

### Innere Energie bei fluidem Zustand

Der einfachste Fall findet sich bei idealen einatomigen Gasen. Ihre innere Energie besteht aus reiner Translation und hat den Charakter reiner kinetischer Energie, welche ihre drei Freiheitsgrade bis zu den höchsten Temperaturen behält. Im Zusammenhang damit sind ihre spezifischen Wärmen konstant und unveränderlich:  $C_v = 3/2 R$  und  $C_p = 5/2 R$ , insoferne in der Nähe des absoluten Nullpunktes wegen der Zunahme der Kohäsion und Abnahme der Translation nicht zu bestimmten Abweichungen kommen sollte.

Bei zwei- und mehratomigen Gasen, meldet sich schon früh die Rotation. Solange aber die Moleküle »starr« sind, also vor dem Auftreten der inneren Oszillationen hat auch diese Rotation auch nur einen rein kinetischen Charakter.

Der Übergang von reiner Translation zur Rotation starrer Moleküle ist an dem entsprechenden Zuwachs der spezifischen Wärme gebunden. Er ist bisher nur beim leichtesten Gase, dem Wasserstoff, beobachtet worden, denn Helium ist an und für sich schon einatomig. Bei anderen Gasen (z. B.  $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ ), welche unverhältnissmässig grössere Molekulargewichte und Drehmomente besitzen (siehe Figur), konnte er bisher nicht beob-



<sup>2</sup>) W. Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle (Saale) 1918, S. 58. Vgl. auch K. Jellinek, Lehrbuch der physikalischen Chemie II. Bd. 1928, S. 391

bachtet werden, da er offenbar, bei sehr niedrigen Temperaturen und zwar u n t e r h a l b des Sublimations- (Siede-) punktes stattfinden sollte, wo das Gas nur im metastabilen Zustand vorkommen könnte. Insoferne ein solcher Zustand doch zur Realisation gebracht werden sollte, dürfen wir dabei nicht vergessen, dass es infolge des Auftretens der (potentiellen) Kohäsion nicht mehr ideal sein könnte.

Bei höheren Temperaturen wo die Atome in den Molekülen zu oszillieren beginnen, entsteht innerhalb der Moleküle selbst neben der kinetischen, als Bestandteil der Oszillation, auch die potentielle Energie.

Das Auftreten der potentiellen Energie ist eng verbunden mit der Zunahme der Wärmekapazität, sie bleibt aber ohne Wirkung auf die Temperaturerhöhung. Die kinetische Energie ist die Ursache der Temperaturänderung, sie bleibt aber ohne Einfluss auf die Wärmekapazität.

Bei der Rotation und Oszillation elastischer Moleküle ändert sich notwendigerweise auch der Abstand der Atomkerne im Molekül und damit auch das Volumen (Durchmesser) des Moleküls, folglich auch das Kovolumen (Repulsion)  $b$ . Die Änderung des Kovolumens steht also im engen Zusammenhang mit der Änderung der potentiellen Energie und damit auch mit der Änderung der Wärmekapazität. Alle diese Änderungen sind an das Innere der Moleküle selbst gebunden. Bei idealen Gasen beeinflussen sie die  $C_v$  und  $C_p$  in gleichem Masse, so dass ihre Differenz  $C_p - C_v = R$  konstant bleibt.

Da gerade diese konstante Differenz die idealen Gase charakterisiert, sehen wir, dass die Änderungen der Wärmekapazität idealer Gase mit der Temperatur, an die Änderungen der potentiellen Energie innerhalb der Moleküle gebunden sind. Wenn also sonst die Einwirkung des Kovolumens  $b$  bei idealen Gasen auf ihre thermischen Eigenschaften ohne Wirkung bleibt, macht sie sich bei ihren kalorischen Eigenschaften trotzdem doch geltend.

Bei realen Gasen kommt der Einfluss der Kohäsion zwischen den Molekülen zur vollen Geltung. Die v a n d e r W a a l s'sche Gleichung stellt uns diese Grösse durch den Ausdruck  $a/v^2$  dar, nach welchem die Kohäsion mit zunehmendem Druck zunimmt. Dieser Ausdruck erklärt uns aber (bei konstanten  $a$ ) nicht warum die Kohäsion bei konstantem Volumen mit wachsender Temperatur abnimmt. D. Berthelot hat bekanntlich durch den Ausdruck  $a'/Tv^2$  dieser Erscheinung Rechnung getragen, wodurch aber die Erscheinung selbst keine Erklärung findet.

Die Änderung der Kohäsion mit der Temperatur können wir folgendermassen erklären:

Die gegenseitige Anziehung der Gasmoleküle richtet sich nach einem dem Newton'schen analogen Gesetz. Sie wird direkt proportional der Masse der Moleküle und indirekt proportional einer Potenz ihres »mittleren Abstandes« sein. Diese Potenz wird offenbar grösser als 2 sein, da nach der Erfahrung die Kohäsion der Moleküle relativ nur kleine Reichweite besitzt.

Den mittleren Abstand der Gasmoleküle definiert die kinetische Theorie folgendermassen: Denken wir uns  $n$  Moleküle eines Gases in Volumen  $v$  ruhend, gleichmässig in ganzem Gasraum verteilt. Jedes Molekül befinde sich in der Mitte eines Würfels mit der Seite  $r$ . Einzelne Moleküle werden somit einander um den »mittleren Abstand«  $r$  entfernt sein, welcher Abstand natürlich nicht mit der »mittleren Weglänge« verwechselt werden darf.

Im Volumen  $v$  werden also  $n$  solche Würfel enthalten sein

$$v = n r^3$$

Wenn wir jetzt diesen Wert in den van der Waals'schen Ausdruck einsetzen, so bekommen wir für die Kohäsion

$$\pi = a n^{-2} r^{-6}$$

Da die Kohäsion, analog der Gravitation, der Masse  $m$  der Moleküle proportional sein muss, so können wir obigen Ausdruck auch in der Form

$$\pi = k m r^{-6}$$

schreiben, wo  $k$  die Proportionalitätskonstante darstellt. Diese Beziehung ist bekanntlich in der Literatur schon bekannt, ist aber auf andere Weise abgeleitet worden.

Aus obiger Formel ist ersichtlich, dass  $\pi$  grössere Werte für kleines  $v$  bezw.  $r$  also bei hohen Drucken annehmen wird.

Wie soll aber die Abnahme der Kohäsion mit der Temperatur zunahme erklärt werden?

Im obigen Ausdruck haben wir keinen Grund die Grössen  $k$ ,  $m$ ,  $n$  und  $a$  als veränderlich anzunehmen, wenn wir etwaige Dissoziation (Assoziation) ausschliessen. Wir müssen also annehmen, dass nur der mittlere Abstand der Moleküle, welche in der Tat nicht ruhen sondern sich in translatorischer Bewegung befinden mit zunehmender Temperatur, also mit wachsender mittleren Geschwindigkeit zunimmt, analog wie das für die mittlere Weglänge der realen Gase die kinetische Theorie lehrt.

Aus der Potentialtheorie folgt übrigens, dass mit wachsender Temperatur d. h. mit zunehmender mittleren Geschwindigkeit die zentrifugale Tendenz der Translation die zentrifugale Ten-

denz der Kohäsion allmählich paralysieren wird bis schliesslich das »Potential« überschritten wird und die Kohäsion praktisch völlig verschwindet.

Bei realen Gasen müssen wir also annehmen, dass nur ein Teil der von aussen zugeführten Wärme zur Temperaturerhöhung verwendet wird; der Rest wird zur Überwindung (Verkleinerung) der gegenseitigen Molekülanziehung (Kohäsion) verwendet und bleibt im Gase in Form von (gebundener) potentieller Energie zurück. Jede Vergrösserung der potentiellen Energie bedeutet eine Vergrösserung des mittleren Molekülabstandes, also eine Verkleinerung der Kohäsion, was sich gegen aussen als eine Vergrösserung der Wärmekapazität kundgibt.

Aus allem folgt, dass  $C_v$  bei realen Gasen grösser als jene bei idealen sein muss, und mit wachsendem Druck zunehmen muss, wie das auch die Erfahrung zeigt.

Erwärmen wir das Gas unter konstantem Druck so muss eo ipso mit der Vergrösserung des Volumens auch der mittlere Abstand zunehmen, womit auch die Zunahme der potentiellen Energie und der  $C_p$  verbunden ist.

Reale Gase müssen also bei der Ausdehnung unter konstantem Druck nicht nur die äussere sondern auch die innere Arbeit leisten wodurch  $C_p - C_v > R$  wird.

Bei der Verdünnung des Gases vergrössert sich der innere Abstand, vermindert sich also die Kohäsion, so dass bei genügend verdünnten (idealen) Gasen die Zunahme an der potentiellen Energie so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann. Die Differenz  $C_p - C_v = R$  erreicht ihren idealen Wert.

Bei Flüssigkeiten kommt offenbar zu Assoziationen von mehreren Molekülen in grössere Aggregate, wodurch die Masse  $m$  vergrössert wird, was schon eine Vergrösserung der Kohäsion bedeutet. Durch diese Vergrösserung der Molekülmasse vermindert sich naturgemäss die mittlere Geschwindigkeit und auch der mittlere Abstand, wodurch eine Vergrösserung der Wärmekapazität des flüssigen Zustandes verbunden ist.

Da die mittlere Translationsgeschwindigkeit im flüssigen Zustand viel kleiner ist als im gasförmigen, kommt hier auch noch die nach unten gerichtete Erdgravitation zur Geltung, die Flüssigkeiten zeigen die Tendenz zum Boden zu fallen und Oberfläche zu bilden, also eine vollkommene Analogie zu den entarteten Gasen. Kleine mittlere Translationsgeschwindigkeit und die Assoziation der Moleküle stehen also im gegenseitigen kausalen Zusammenhang.

Die innere Energie der Flüssigkeiten wird nur teilweise durch die Translation der Moleküle gegeben, während der grösste Teil

in ihren Oszillationen besteht. Der Unterschied von den Kristallen liegt darin, dass bei Flüssigkeiten die oszillierenden Moleküle ihren Platz ändern können, was bei den Kristallen nicht der Fall ist.

An der Flüssigkeitsoberfläche werden sich immer Moleküle treffen, deren Translationsgeschwindigkeit grösser als die »mittlere« Geschwindigkeit der Flüssigkeitsteilchen ist, sie werden sich von der Einwirkung der Kohäsion loslösen um in den Dampfraum übergehen zu können — Verdampfung. Bei bestimmter Temperatur (Siedepunkt) werden solche Moleküle sich auch aus dem Inneren der Flüssigkeit losmachen — Sieden.

Während des Siedens übergeht die Flüssigkeit in den Gaszustand, wobei die Temperatur sich nicht ändert. Die ganze so zugeführte Energie wird zur Ueberwindung der Kohäsion verwendet und bleibt darin als »Verdampfungswärme« (Kohäsionsarbeit)  $-(v-b) dP$  zurück (2), welche rein potentiellen Charakter besitzt. Inwieferne der dabei entstandene Dampf noch äussere Arbeit leistet, wird ein Teil der zugeführten Wärmemenge dazu verwendet (äussere Verdampfungswärme). In jedem Fall enthält das Gas (der Dampf) mehr Energie als die Flüssigkeit, worin der energetische Unterschied beider Zustände gegeben wird.

Durch die Kondensation des Dampfes wird die Verdampfungswärme in Form von Kondensationswärme frei.

Hier soll noch der Schmelzprozess erwähnt werden. Erwärmen wir ein Kristall unter genügend hohem Druck so wächst in ihm die Oszillationsenergie einzelner Teilchen. An bestimmter Temperatur und unter bestimmtem Druck zerfällt die Kristallstruktur in eine unregelmässige Masse einzelner Teilchen (Atome, Moleküle, Ione) welche auch mehr oder weniger assoziiert sein können. Beim Schmelzen spielen die Form, Grösse und das Dipolmoment der Teilchen eine grosse Rolle. Der flüssige Zustand als ein Mittelzustand zwischen dem gasförmigen und festen ist bisher theoretisch noch am wenigsten erforscht und bekannt. Über dem Schmelzpunkt soll noch später die Rede sein.

Befindet sich das Kristall unter relativ niedrigem äusseren Druck so entsteht ein direkter Übergang in den gasförmigen Zustand — Sublimation. Der Dampfdruck des festen Zustandes ist in der Regel kleiner als der des flüssigen. Jeder feste Körper besitzt somit, wenigstens theoretisch, schon bei gewöhnlichen Temperaturen einen Dampfdruck — er sublimiert.

Theoretisch sind auch bei dem Schmelzprozess Überschreitungserscheinungen zu erwarten, wie wir das bei festen allotropen Modifikationen und bei der Sublimation bzw. Verdampfung kennen, was aber bisher nicht beobachtet werden konnte.

Zusammenfassend können wir also wiederholen:

Nur die kinetische Translationsenergie der Gasmoleküle und der kinetische Anteil (Effekt) der Rotation und Oszillation der Atome und Atomgruppen in den Molekülen und Kristallgittern bewirkt die Temperaturerhöhung während sie auf die Grösse der Wärmekapazität ohne Einfluss bleiben.

Der entsprechende potentielle Anteil (Effekt), welcher durch die Kohäsion und Repulsion zwischen den Molekülen der Gase und Flüssigkeiten, kurz durch »innere Kräfte« bedingt ist, bewirkt die Änderung der Wärmekapazität, bleibt aber ohne Einfluss auf die Temperatur.

Nur im Falle reiner Translation idealer Gase, also solcher ohne inneren Druck (Kohäsion, Repulsion) und der Rotation starrer Moleküle idealer Gase haben wir mit reiner kinetischer Energie und absolut konstanter Wärmekapazität  $C_{o,v}$  bzw.  $C_{p,o}$  zu tun; nur in diesen Fällen besteht die innere Energie nur aus reiner kinetischer Energie.

In den Fällen wo nur die potentielle Energie auftritt gibt es keine Temperaturerhöhung und wir reden von »latenter« Wärme, welche in der Regel mit der Aggregatzustandsänderung bzw. mit der Änderung der festen allotropen (polymorphen) Modifikationen verbunden ist.

Zum Schluss soll erwähnt werden, dass nur im Falle des Überganges mehratomiger Moleküle aus reiner Translation in die Rotation starrer Moleküle eine Zunahme der Wärmekapazität stattfindet (Wasserstoff), ohne das auch hier eine Zunahme der potentiellen Energie zu erwarten wäre.

Alle obigen Überlegungen und Schlussfolgerungen sollten noch statistisch interpretiert werden, worauf ich aber nicht eingehen kann.

### Sublimation

Quantitative Interpretation der Systeme welche fluide Komponenten (Phasen) enthalten ist dadurch erschwert, dass wir keine geeignete allgemeine quantitative Zustandsgleichung besitzen. Doch können wir eine genügend klare, wenn auch nur qualitative Vorstellungen bekommen, wenn wir die ÄQUALTZG (1) verwenden. Durch qualitative Erkenntnisse verschiedener Erscheinungen erhalten wir eine Grundlage für weitere quantitative Bearbeitung.

Wenn wir jetzt auf die Sublimation übergehen wollen, gehen wir von der Gleichung (2) aus indem wir für

$$C_p = C_{p,0} + C'_p = C_{p,0} + C'_p$$

setzen. Hier bezieht sich nämlich  $C_{p,0}$  definitionsgemäss auf den idealen Gaszustand ( $P = p, \pi = 0$ ) so dass wir es in folgendem mit  $C_{p,0}$  (kleines  $p$ ) bezeichnen können, während  $C'_p$  (grosses  $P$ ) uns denjenigen Anteil der Wärmekapazität anzeigt, welcher nicht nur von der Temperatur sondern auch von Druck abhängig ist.

Für  $V = RT/P$  (1) erhalten wir für die kalorische Zustandsgleichung (Energiegleichung) realer Gase

$$\begin{aligned} q &= q_0 + C_{p,0} T + \int_0^T C'_p dT - \int_{P_0}^P V dP = \\ &= q_0 + C_{p,0} T + \int_0^T C'_p dT - RT \ln P/P_0. \end{aligned} \quad (2a)$$

Solange es sich um ideale Gase, also solche ohne Kohäsion handelt, werden wir den temperaturabhängigen Anteil der Wärmekapazität mit  $C'_p$  (kleines  $p$ ) bezeichnen. Für reale Gase wo dieser Anteil  $C'_p$  (grosses  $P$ ) auch vom Druck abhängig ist, hat er nach (2a) den Wert

$$C'_p = C'_p + (v - b) \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_p$$

Bei nicht sehr komprimierten Gasen verschwindet das zweite Glied.

Für  $T = 0, p_0 = 0, P_0 = \pi_0$  und  $C'_p = C'_p = 0$  übergeht der obige Ausdruck in  $q_0$ .

Für eine bestimmte Temperatur und entsprechenden Druck ist der Ausdruck

$$q_0 - RT \ln P/P_0 = H_0 \quad (2b)$$

konstant und wir können schreiben

$$q = H_0 + C_{p,0} T + \int_0^T C'_p dT \quad (2c)$$

während wir für

$$H' = q_0 + C_{p,0} T + \int_0^T C'_p dT \quad (2d)$$

bekommen

$$q = H' - RT \ln P/P_0 \quad (2e)$$

Für  $P = p = 1$  bekommen wir für »normale« Enthalpie (bezeichnet mit hochstehendem <sup>0</sup>)

$$H^0 = q_0 + C_{p,0} T + \int_0^T C_P' dT + RT \ln P_0 = H' + RT \ln P_0 \quad (2f)$$

und wir können schreiben

$$q = H^0 - RT \ln P \quad (2g)$$

Die normale Enthalpie bezieht sich somit konsequenterweise auf den idealen Gaszustand.

Die latente Sublimationswärme (richtiger Enthalpie) ist für den Fall des Gleichgewichtes auf der Sublimationstemperatur

$$q_p - q_{sol} = \Delta q = \Delta H$$

wobei für den festen Zustand (ideales Gitter!)

$$q_{sol} = \int_0^T C dT = H_{sol}$$

ist und wir erhalten

$$\begin{aligned} q_p - q_{sol} = \Delta q = \Delta H &= \Delta q_0 + C_{p,0} T + \int_0^T (C'_P - C) dT - \\ &- RT \ln P / P_0 = \Delta H_0 + C_{p,0} T + \int_0^T (C'_P - C) dT = \\ &= \Delta H' - RT \ln P / P_0 = \Delta H^0 - RT \ln P \end{aligned} \quad (3)$$

wobei  $\Delta q_0$  die Sublimationsenthalpie für  $T = 0$  und  $P_0 = \pi_0$  ist, während  $\Delta H_0$  die (fiktive) Sublimationsenthalpie für bestimmte Temperatur  $T$  und entsprechenden Druck  $P$  bedeutet.

Die Gleichung mit absoluter Konstante  $\Delta H_0$  ist als Kirchhoff'sche Gleichung bekannt, welche aber nur für einen bestimmten Druck  $P$ , bezw. Temperatur  $T$  gültig ist. Diese sonst übliche Gleichung kann uns also nicht die Abhängigkeit der Sublimationsenthalpie von Druck erklären.<sup>3)</sup> Unsere obige Gleichung (3) aber erklärt uns diese Abhängigkeit, wenn auch nur qualitativ, da für eine quantitative Deutung die notwendigen Messungen noch ausständig sind. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta H$  ändert sich erfahrungsgemäss wenig mit Druck, ein Zeichen, dass

<sup>3)</sup> A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik, Leipzig 1930, S. 226.

die Änderung des Ausdruckes  $-RH \ln P/P_0$  relativ wenig in die Waagschale fällt. Praktisch kann also angenommen werden

$$\Delta H \cong \Delta H' \cong \Delta H^0 \quad (3a)$$

Wenn wir jetzt den Ausdruck in die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung für freie Energie (bei konstantem Druck  $P$ , thermodynamisches Potential) für die Sublimation einführen

$$\Delta G = -T \int_0^T \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

bekommen wir

$$\begin{aligned} G_{\text{gas}} - G_{\text{sol}} = \Delta G &= -T \int_0^T \frac{\Delta H'}{T^2} dT + RT \ln P/P_0 = \\ &= -T \int_0^T \frac{\Delta H^0}{T^2} dT + RT \ln P = \Delta q_0 - TC_{p,0} \ln T - \\ &- T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C'_p - C) dT + RT \ln P/P_0 = \Delta q_0 + C_{p,0} T + \\ &+ \int_0^T (C'_p - C) dT - T (C_{p,0} \ln T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - R \ln P/P_0 + C_{p,0} - \\ &- \int_0^T C \frac{dT}{T} (= \Delta H - T \Delta S = \Delta H' - T(S^0 - S_{\text{sol}}) + RT \ln P \end{aligned} \quad (4)$$

wobei  $S^0$  die »normale« Entropie des Gases im idealen Zustand, unter einer Atmosphäre bedeutet.

Das Glied  $-RT \ln P/P_0 = - \int_{P_0}^P V dP$ , welches ohnehin defini-

tionsgemäss den Charakter der freien Energie hat, geht unverändert in obige Gleichung hinüber.

Für  $T = 0, P_0 = \pi_0$ , wird  $\Delta q_0 = \Delta G_0$ .

Wir haben schon vorne betont, dass die Gleichgewichte, welche eine Gasphase enthalten, vom Druck abhängig sind. Das Gleichgewicht befindet sich auf einer Linie (hier Sublimationslinie) und nicht nur auf einem Punkt, wie das bei nur festen Phasen der Fall ist. Ausserdem ist bei den Systemen mit Gasphase

die metastabile Überschreitung des Gleichgewichtes schwer zu erreichen und äusserst unbeständig. Unterkühlte Flüssigkeiten (Gläser) sind aber wohlbekannt.

Auf der Sublimationslinie für  $\Delta G = 0$  und  $T_s$  können wir das Gas als ideal annehmen, also  $P = p$ ,  $C'_p = C_p$  und wir bekommen nach der Umformung

$$S = \int_0^T C \frac{dT}{T} + \frac{\Delta q_0}{T} + C_{p,0} + \frac{1}{T_s} \int_0^T (C'_p - C) dT = C_{p,0} \ln T + \\ + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - R \ln P + R \ln P_0 + C_{p,0} \quad (5)$$

Die linke und die rechte Seite der Gleichung zeigen uns zwei bekannte Formen für die Entropie der Gase, nur werden sie in der Literatur sonst auf andere Weise abgeleitet.

Aus der rechten Seite folgt beim Übergang auf dekadische Logarithmen

$$S = 2,3 C_{p,0} \log T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - 2,3 \log p + 2,3 \log P_0 + C_{p,0}$$

Nehmen wir für  $p = 1$  und setzen für

$$\log P_0 = i \quad (5b)$$

die sog. »chemische Konstante« (bezw. Sublimationskonstante) so bekommen wir den bekannten Ausdruck für die »normale« Gasentropie (bei 1 Atmosphäre):

$$S^0 = 2,3 C_{p,0} \log T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} + 2,3 Ri + C_{p,0} \quad (5c)$$

Für  $T = 1$  und  $p = 1$ , reduziert sich obiger Ausdruck auf

$$S_1 = 2,3 Ri + C_{p,0}$$

welcher Ausdruck als »Entropiekonstante« idealer Gase bezeichnet wird. Man nimmt  $T = 1$  und  $p = 1$ , da für  $T = 0$  und  $p = 1$  die Entropie den absurden Wert  $-\infty$  annehmen würde.

Dieses Vorgehen steht aber nicht im Einklang mit dem dritten Gesetz in der Planck'schen Fassung nach welchem die Entropie für  $T = 0$ , Null sein sollte. Es wird oft betont, das dritte Gesetz gelte nur für feste Stoffe, nicht aber für Gase. Um der Kontradiktion zu entgehen hat Nernst angenommen, dass die Wärmekapazitäten der Gase in der Nähe des absoluten Null-

punktes auch auf Null werden absinken müssen. Das steht wieder nicht im Einklang damit, dass N e r n s t die Gase bis zum absoluten Nullpunkt als ideal anzunehmen zu müssen glaubte. Um diese Schwierigkeiten zu beheben hat bekanntlich N e r n s t den Begriff des entarteten Gases in der Nähe des absoluten Nullpunktes eingeführt. Dazu wurden von ihm und von anderen Forschern eine Reihe von Hypothesen aufgestellt, welche die Autoren selbst nicht befriedigen konnten.

Über die Gasentartung haben wir schon früher gesprochen und hier sollen noch einige weitere Konsequenzen ausgeführt werden.

Obige Entropiegleichung (5) gilt für  $\Delta G = 0$  d. h. an der Sublimationslinie, also für den Fall des Gleichgewichtes bei Anwesenheit des festen Bodenkörpers und auch oberhalb dieser Linie wo sich das Gas im stabilen Zustand befindet.

Es ist schwer (wenn überhaupt möglich) oberhalb der Sublimationslinie die metastabile (»überhitzte«) feste Phase zu realisieren. Analoges gilt für den unterkühlten »metastabilen« Dampf unterhalb dieser Linie.

Insoferne es (im Gedankenexperiment) gelingen sollte so einen unterkühlten Zustand zu realisieren so würde in diesem Fall folgende Entropiegleichung, welche durch die Umformung der Gleichung (4) erhalten wird, gelten

$$\begin{aligned}
 S &= \int_0^T C \frac{dT}{T} + \frac{\Delta q_0}{T} + C_{p,1} + \frac{1}{T} \int_0^T (C'_p - C) dT - \frac{\Delta G}{T} = \\
 &= C_{p,1} \ln T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - R \ln P / P_0 + C_{p,1} = C_{p,1} \ln T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - \\
 &\quad - R \ln P + 2,3 Ri + C_{p,1} \quad (5d)
 \end{aligned}$$

Für  $T = 0$  und den entsprechenden (inneren) Druck  $\pi_0$  und für  $\Delta q_0 = \Delta G_0$  reduziert sich dieser Ausdruck auf

$$S_0 = 0.$$

Wir betonen, dass bei dieser Extrapolation auf  $T = 0$  der entsprechende (innere) Druck  $P_0 = \pi_0$  und nicht etwa der Atmosphärendruck von 1 at. angenommen wird, wie das heute üblich ist. Kein einziges Gas kann im Princip bei  $T = 0$  unter Atmosphärendruck denkbar sein, da bei dieser Temperatur der Translationsdruck  $p_0 = 0$  ist.

Beim Abkühlen von 1°K auf 0°K, wird auch die letzte Wärmemenge  $C_{v,0}$  ( $C_{p,0}$ ) abgeführt da am absoluten Nullpunkt die Wärmekapazität jeden Sinn verliert. Es ist deshalb angezeigt

diese Grösse mit  $C_{v,1}$  ( $C_{p,1}$ ) für  $T = 1$  zu bezeichnen, wie das in der Gleichung (5d) geschehen ist, denn die Bezeichnung  $C_{v,0}$  ( $C_{p,0}$ ) könnte uns irreführen.

Wir sehen also, dass am absoluten Nulpunkt der absolute Wert der Entropie des (hypothetisch) unterkühlten (metastabilen) Gases gleich Null ist, analog wie wir das für die metastabile monokline Schwefelmodifikation gezeigt haben.

Diese Auffassung steht scheinbar im Widerspruch mit der statistischen Definition der Entropie, da das Gas am absoluten Nullpunkt doch eine »Unordnung« darstellt. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass hier im Prinzip ein metastabiles System vorliegt, während sich die statistische Definition der Entropie stillschweigend auf stabile Systeme bezieht.

Bei der Berechnung der Gasentropie nach der rechten Seite der Gleichung (5d) muss also berücksichtigt werden, dass der Ausdruck  $R \ln P_0 + C_{p,1} = 2,3 R i + C_{p,1}$  (Entropiekonstante) am absoluten Nullpunkt verschwindet. Andererseits muss bei der Berechnung nach der linken Seite das Glied  $-\Delta G/T$  in Rechnung genommen werden. Wenn der feste Körper in mehreren Modifikationen vorkommt und wenn ausserdem noch der Schmelzvorgang und nachherige Verdampfung berücksichtigt werden sollen, so müssen auch hier die entsprechenden Werte in der Form  $\Delta G/T$  in Rechnung gezogen werden. Die Nichtbeachtung aller dieser Faktoren führt oft zu Diskrepanzen zwischen den Entropiewerten nach der rechten bzw. nach der linken Seite der Gleichung (5d). Durch gegenseitige Kompensationen können diese Diskrepanzen gegenseitig grösstenteils auskompensiert werden. Wenn sie aber messbare Werte annehmen sollte, so spricht man in solchen Fällen von der »Nullpunksentropie« der festen Phase.

Analoge Überlegungen gelten offenbar auch für Gläser, Kristallpulver, analytische Niederschläge und Realkristalle im allgemeinen, worauf wir später noch zurückkommen sollen.

Bei der irreversiblen Ausdehnung idealer Gase in das Vakuum vergrössert sich das Volumen (der Druck nimmt ab) und nach der Gl. (5) folgt dass dabei die Entropie zunehmen muss, was dem zweiten Gesetz entspricht.

Reale Gase haben in der Regel eine grössere Wärmekapazität als ideale; bei der Ausdehnung in das Vakuum (unterhalb der sog. »Inversionstemperatur«) kühlen sie sich dabei ab. (Joule-Thomson'sches Effekt).

Beide diese Effekte wirken abnehmend auf das Glied  $\int_0^T C_p \frac{dT}{T}$ . Es

entsteht jetzt die Frage ob diese Abnahme nicht durch die gleichzeitige Zunahme des Gliedes  $-RT \ln P/P_0$  überlagert und überwogen werden könnte? In diesem Fall hätten wir einen typischen Fall eines irreversiblen Prozesses, welcher mit Abnahme der Entropie verbunden

wäre, was im Widerspruch mit dem zweiten Gesetz erscheint. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass hier ein anderer Faktor unbedingt zunehmen muss und zwar das Volumen. Heute verfügen wir leider nicht über genügende experimentelle Ergebnisse um über diese Frage entscheiden zu können<sup>4)</sup>.

Alle irreversible Prozesse können auf zwei Grundtypen reduziert werden 1) irreversibler Übergang der Wärme von höherer auf niedrigere Temperatur, 2) irreversible Ausdehnung der Gase (wo auch die Diffusion der Lösungen einzubeziehen ist). In jedem Fall haben wir eine Ausbreitung der Energie auf einen grösseren Raum.

Wenn wir jetzt die Gl. (4) für  $\Delta G = 0$  umformen und (5b) berücksichtigen, erhalten wir für  $P = p$  (ideales Gas)

$$\begin{aligned} \log p &= -\frac{\Delta q^{\circ}}{2,3 RT} + \frac{C_{p,0}}{R} \log T + \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C'_p - C) dT + i = \\ &= -\frac{\Delta H'}{2,3 RT} + \frac{S^{\circ} - S_{\text{sol}}}{2,3 R} \end{aligned} \quad (6)$$

bezw. nach der Differentiation

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\Delta H'}{2,3 RT^2} \quad (6a)$$

Da aber  $\Delta H'$  innerhalb relativ grosser Temperaturintervalle als konstant angenommen werden kann, so können wir mit Berücksichtigung der Gl. (3a) einfach setzen

$$\log p = -\frac{\Delta H}{2,3 RT} \quad (6b)$$

Die Differenz  $S^{\circ} - S_{\text{sol}}$  in der Gl. (6) kann praktisch auch als konstant angenommen werden.

Obige Ableitung ist viel übersichtlicher als die sonst übliche und zeigt uns, dass die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung nichts anderes ist als ein Spezialfall der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung. Mit anderen Worten diese Gleichung ist eine reine Konsequenz aller drei thermodynamischen Gesetze.

Aus Gl. (6) kann die chemische Konstante berechnet werden, wenn alle anderen Grössen experimentell ermittelt worden sind.

Wenn wir die Sublimationslinie im  $pT$ -Diagramm verfolgen, so sehen wir, dass mit abnehmender Temperatur auch die Dampfspannung abnimmt, so dass an einer bestimmten Temperatur  $T'_0$ ,  $p'_0 = 0$  und  $P'_0$  sein muss, welche Grössen (mit ') nicht mit den entsprechenden Grössen (ohne ') am absoluten Nullpunkt zu

<sup>4)</sup> V. Njegovan, Z. Elektrochem., 28, 259, 313 (1922); 30, 291, (1924); 31, 5, 631 (1925).

verwechseln sind. Auf der Temperatur  $T_0$  ist also der thermische Druck vollständig durch die Gitterkräfte der festen Phase noch kompensiert und gleich  $p_0' = 0$  zu setzen. Die Temperatur  $T_0'$  ist somit die niedrigste Grenztemperatur für die Sublimation, wo das Gas noch mit dem festen Bodenkörper im Gleichgewicht stehen kann. Diese Temperatur muss oberhalb  $T = 0$  liegen, denn am absoluten Nullpunkt hat die freie Energie einen bestimmten Wert während das Gleichgewicht  $\Delta G = 0$  verlangt. Die üblichen  $pT$ -Diagramme für Wasser wie sie gewöhnlich in den Lehrbüchern zu finden sind, sind in der Regel nicht ganz richtig gezeichnet. Der Verlauf der Sublimationslinie hängt natürlich auch von dem Charakter der Substanz ab.

### Verdampfung

Bei der Verdampfung können wir im Prinzip für flüssige Bodenkörper unsere AQUALZG verwenden und wir erhalten

$$q_1 = q_{0,1} + \int_0^T C_{1,P} dT - RT \ln P_1/P_{1,0}$$

Da bei flüssigem Zustand das Volumen  $v_1$  praktisch identisch ist mit dem Kovolumen  $b_1$  so wird  $V_1 = v_1 - b_1$  offenbar sehr klein sein, so dass das Produkt  $V_1 d\pi_1$  gegen den Wert  $C_{1,P}$  verschwindet und vernachlässigt werden kann. Mit anderen Worten der Ausdruck (2a)

$$C_{1,P} dT = C_{1,p} dT + (v_1 - b_1) \left( \frac{\partial \pi}{\partial T} \right)_P dT = C_{1,p} dT + V_1 d\pi_1$$

auf Flüssigkeiten verwendet reduziert sich praktisch auf

$$C_{1,P} = C_{1,p}$$

so das wir künftighin an Stelle  $C_{1,P}$  einfach  $C_1$  schreiben können und bekommen

$$q = q_{1,0} + \int_0^T C_1 dT - RT \ln P_1/P_{1,0} \quad (7)$$

Die Wärmekapazität  $C_1$  verschwindet bei flüssigem (unterkühltem) Zustand mit  $T = 0$ , da bei Flüssigkeiten praktisch die Translationsgeschwindigkeit der Teilchen bei niedrigen Temperaturen ganz vernachlässigt werden kann, wie das wenigstens beim Glycerin bekanntlich experimentel nachgewiesen wurde.

Die latente Verdampfungsenthalpie auf der Gleichgewichtstemperatur wird durch die Differenz

$$\Delta q_{ev} = q_{gas} - q_{liq} = q_{subl,o} + C_{p,o} T + \int_0^T C'_p dT - RT \ln P/P_o - q_{fus} + \int_0^T C_1 dT + RT \ln P_1/P_{1,o} \quad (8)$$

gegeben.

Da der Dampfdruck bei der Verdampfung in der Regel sehr niedrig ist, so können wir für die Gasphase  $\bar{P} = p$  setzen.

Für  $T = 0$ ,  $q_{subl,o} - q_{fus,o} = q_{ev,o}$   
und für

$$\Delta H_o = q_{ev,o} - RT \ln P/P_o + RT \ln P_1/P_{1,o} \quad (8a)$$

erhalten wir aus (8)

$$\Delta q_{ev} = \Delta H_o + C_{p,o} T + \int_0^T (C'_p - C_1) dT \quad (8b)$$

d. h. die Kirchhoff'sche Gleichung für die Verdampfungsenthalpie, nach welcher aber  $\Delta H_o$  als eine absolute Konstante aufgefasst wird. Wir sehen aber, dass  $\Delta H_o$  temperatur- und druckabhängig ist und uns wenigstens qualitative Erklärung für die Abweichungen, welche bekanntlich die Messergebnisse gegen die nach der Gl. (8b) berechneten Werte zeigen.

Wenn wir jetzt auf die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung übergeben, so haben wir

$$G_{gas} - G_{liqu} = \Delta G = q_{ev,o} + C_{p,o} T + \int_0^T C'_p dT - \int_0^T C_1 dT - T (C_{p,o} \ln T + \int_0^T C'_p \frac{dT}{T} - RT \ln P/P_o + C_{p,o} - \int_0^T C_1 \frac{dT}{T} + R \ln P_1/P_{1,o}) \quad (9)$$

Nach der Umformung unter Berücksichtigung der Gl. (5b) bekommen wir für  $P = p$

$$\log p = -\frac{\Delta q_{ev,o}}{2,3 RT} + \frac{C_{p,o}}{R} \log T + \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C'_p - C_1) dT + i_{ev} \quad (10)$$

wo  $i_{ev} = \log P_o + \log P_1/P_{1,o} = i + \log P_1/P_{1,o}$  (10a)

ist, die Clapeyron-Clausiusche Verdampfungs-gleichung.

Wir sehen, dass die »Verdampfungs-konstante«  $i_{ev}$  komplizierter gebaut ist als die »Sublimations-konstante«  $i$ , da sie Elemente enthält, welche sich auf den flüssigen Zustand beziehen. (Bei der Sublimation konnten wir die inneren Kräfte des festen Zustandes nicht berücksichtigen).

### Schmelzvorgang, Glaszustand, Kolloidzustand

Die Gleichungen (2) bis (5) gelten im Prinzip auch für die flüssige Phase und wir können dieselben auch für den Schmelzvorgang verwenden.

So haben wir für die Schmelzentropie

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta q_o}{T} + \frac{1}{T} \int_0^T (C_l - C) dT - \frac{\Delta G}{T} = \left( \int_0^T C_l \frac{dT}{T} - R \ln P_1/P_{1,o} \right) - \int_0^T C \frac{dT}{T} \quad (11)$$

Da am Schmelzpunkt beide Phasen im Gleichgewicht stehen so wird  $\Delta G/T = 0$  und wir erhalten:

$$\Delta S = \frac{\Delta q_{fus}}{T} = \left( \int_0^T C_l \frac{dT}{T} - R \ln P_1/P_{1,o} \right) - \int_0^T C \frac{dT}{T} = S_{liq} - S_{sol} \quad (11a)$$

d. h. die Schmelzentropie  $\frac{\Delta q_{fus}}{T}$  muss an der Schmelztemperatur (Gleichgewicht) dem Unterschied der Entropien beiden Phasen gleich sein.

In der Literatur berücksichtigt man aber bei der Berechnung der Entropie der flüssigen unte r k ü h l t e n Phase nur das Glied

$\int_0^T C_l \frac{dT}{T}$ . Wenn so gerechnet wird findet man beim Glycerin einen

negativen Unterschied von ca 4,6 Entropieeinheiten (»Clausius«, Cl), welcher Unterschied mit der sog. »Nullpunksentropie« oder »Restentropie« des flüssigen Zustandes in der Höhe von 4,6 Cl

erklärt wird, was aber im Gegensatz mit dem dritten Gesetz steht.<sup>5)</sup>

Aus obiger Formel ist zu ersehen, dass bei der Berechnung der Entropie flüssiger Phase noch das Glied  $-R \ln P_1/P_{1,0}$  zu berücksichtigen ist. Wenn wir voraussetzen, dass die Grösse  $P_1$  vom Schmelzpunkt (289°K) bis zum absoluten Nullpunkt sich zehn mal vergrössert, so bekommen wir für  $P_1/P_{1,0} = 1/10$  für den obigen Ausdruck den Wert

$$-R \ln P_1/P_{1,0} = -2,3 \cdot 1,98 \log 1/10 = 4,57.$$

Das steht im vollen Einklang mit der Erscheinung, nach welcher die Viskosität, also der innere Druck des unterkühlten Glycerins mit sinkender Temperatur stark zunimmt.

Bei der Berechnung der Entropie des unterkühlten Glycerins nach der linken Seite der Gl. (11) muss noch die freie Energie

$\Delta G$  (bezw. die freie Entropie  $\frac{\Delta G}{T}$ ) in Rechnung gezogen werden,

welche unterhalb des Schmelzpunktes zur Geltung kommt und bei  $T = 0$  ihren maximalen Wert  $\Delta G_0 = \Delta q_0$  erreicht.

Das metastabile unterkühlte Glycerin steht gegen dem kristallisierten in demselben Verhältnis wie der metastabile monokline Schwefel zu seiner stabilen rhombischen Modifikation. Wenn er auch thermodynamisch metastabil ist, kann er nicht von selbst in die kristallinische Form übergehen, da er eben eingefroren ist, er enthält aber freie Energie  $-\Delta G$ , welche beim Übergang in die kristallisierte Form befreit werden sollte. Mit anderen Worten, das unterkühlte Glycerin enthält mehr Energie, als das kristallisierte auf derselben Temperatur. Solche unterkühlte Flüssigkeiten werden bekanntlich als »Gläser« bezeichnet.<sup>6)</sup> Gläser sind bekanntlich durch »innere Spannungen« gekennzeichnet (»Glas-tränen«).

Hier sollen noch einige Bemerkungen eingeschaltet werden. In einem thermodynamisch vollkommen stabilen idealen Kristallindividuum (ohne Fehlorderungen) befinden sich bei  $T = 0$  alle Kristallelemente in einer einzig möglichen gegenseitigen Lage und in absoluter Ruhe. Die »Wahrscheinlichkeit«

<sup>5)</sup> Gibbson and Giaouque, J. Amer. Chem. Soc., 45, 93 (1923); Simon und Lange, Z. Physik, 38, 227 (1926); Ahlberg, Blanchard and Lundberg, J. Chem. Physics, 5, 539 (1937).

Bei Aethylalkohol fand Kelley, J. Amer. Chem. Soc., 51, 779 (1929) eine Restentropie von 2,6 Cl.

In neuester Zeit fanden J. G. Aston und Mitarbeiter, J. Amer. Chem. Soc., 68, 52 (1946), bei Buten-1 eine Restentropie von 3,01 Cl.

<sup>6)</sup> Über den bisherigen Stand dieser Frage. Siehe W. Kauzmann, Chem. Rev., 43, 219 (1948). Siehe auch W. A. Weyl, Journ. of Chem. Ed. 27, 520 (1950).

eines solchen Zustandes ist nur eine einzige, somit ist Entropie gleich Null<sup>7)</sup>).

Bei einem Kristallpulver (analytischer Niederschlag) halten sich einzelne Kriställchen infolge der Erdgravitation und Kohäsion zusammen, die Gitterkräfte sind aber zu schwach und die gegenseitige Reibung zu gross um alle diese Teilchen in ein einziges Kristallindividuum (ohne Gitterstörungen) zusammen zu bringen; sie sind »eingefroren«. Hier müssen noch die Oberflächenenergie des Wasserfilms, die adsorbierten »Unreinlichkeiten« und bei den Niederschlägen auch die Viskosität der Mutterlauge berücksichtigt werden. Es sind alles »Hemmungen« die nicht in unsere thermodynamische Gleichungen eingehen. Dieser Fall ist als ein typisch thermodynamisch metastabiler Fall und als ganz analog einer unterkühlten Flüssigkeit aufzufassen, wobei eine gewisse Menge (potentieller) freier Energie zur Verfügung steht, welche aber eben durch diese Hemmungen nicht zur Geltung kommen kann, wodurch das System eingefroren bleibt und uns als praktisch stabil erscheint. Am absoluten Nullpunkt bleibt die metastabile »Unordnung« mit entsprechender freier Energie, erhalten und die totale (gebundene plus freie) Entropie verschwindet. Es ist natürlich eine andere Frage wie diese »Hemmungen« in unsere thermodynamische Gleichungen einzugliedern wären.

Mechanische Arbeit, welche notwendig ist um ein vollkommenes und ideales Kristallindividuum in ein Kristallmehl zu verwandeln geht schon auf Rechnung der Schmelzwärme. Diese Arbeit beträgt offenbar nur einen sehr kleinen Bruchteil derselben da der Dispersitätsgrad des Kristallmehles noch immer unbedeutend ist gegen jenen der Schmelze.

Der »Alterungsprozess« der analytischen Niederschläge kann als ein besonderer Fall der Ostwaldschen Stufenregel aufgefasst werden; er stellt also einen »von selbst von sich« gehenden Übergang aus einem hochdispersen (kolloidalen) metastabilen in einen weniger dispersen (kristallinen), stabileren Zustand dar.<sup>8)</sup>

Ganz analoge Verhältnisse gelten offenbar auch für Realkristalle, bei welchen bekanntlich nach A. S m e k a l<sup>9)</sup> die theo-

<sup>7)</sup> S. S. 132.

<sup>8)</sup> V. N. Njegovan, Anal. Chim. Acta, 5, 55 (1951). D. Balarev, Der disperse Bau des festen Zustandes, Dresden und Leipzig, 1939, vertritt eine ganz entgegengesetzte Auffassung. Wenn auch Fälle vorkommen sollten wo ein ideales Kristall in eine disperse Form übergeht, so kann ein solcher Übergang nicht »von selbst« stattfinden; er kann nur durch irgend welche äussere Kraft hervorgerufen werden.

<sup>9)</sup> A. Smekal, Ann. Physik, 83, 1201 (1927); Geiger-Scheel, Handbuch d. Physik 24, II, 903 (1933); Z. f. techn. Physik 15, 405 (1934).

retische lückenlose Gitteranordnungen auch in den besten erhaltenen Einkristallen nur in Gebieten von etwa  $10^5$  bis  $10^6$  Molekülen erfüllt zu sein scheint («Gitterblöcke»). Der grosse Einkristall ist aus lauter solchen Gebieten aufgebaut («Mosaikstruktur») die gegenseitig geringe Verschiebungen und wohl auch Verdrehungen haben. In den Zwischengebieten («Lockerstellen») ist das Kristallgitter und damit auch der Zusammenhalt gestört. Die Gitterblöcke sind durch «Lockerionen» aneinander gebunden; sie sind stets von «kolloidalen» Dimensionen so dass Realkristalle in diesem Sinne kolloidale Aggregate darstellen und thermodynamisch analog den unterkühlten Flüssigkeiten aufzufassen sind. Es scheint, dass die Gitterstörungen relativ wenig ins Gewicht fallen, da die kalorimetrischen Messungen (der Wärmekapazität) selbst in der Regel an gestörten Gittern ausgeführt werden, so dass sich die Störungen auskompensieren und die Realkristalle thermodynamisch als ideale Kristalle behandelt werden können. Bei Realkristallen werden auch «innere Spannungen» beobachtet, was auf ihre Metastabilität hindeutet.

Nach allem wären auch die kolloiddisperse Systeme als thermodynamisch metastabile Gebilde zu betrachten («Alterungserscheinungen!») für welche natürlich auch das dritte Gesetz gelten muss.

Für  $T = 0$  ist eben nur ein einziger Zustand möglich, welcher durch  $\Delta H_0 = \Delta G_0$  charakterisiert wird und dessen Logarithmus, also Entropie, gleich Null ist, trotzdem die Elementarteilchen des Glases, Kristallmehles, kristallisierten Niederschlages bezw. des Realkristalles in einer «Unordnung» sich befinden. Die Definition der Entropie als «Maass der Unordnung» bezieht sich somit nur auf stabile Systeme, also solche ohne freie Energie. Bei metastabilen (unterkühlten) Systemen ist die freie Energie in Rechnung zu ziehen. Am absoluten Nullpunkt nimmt dieselbe ihren Maximalwert  $\Delta G_0$  an, welcher gleich der Umwandlungsenergie  $\Delta H_0$  ist, wodurch der Zustand eindeutig bestimmt wird.

Einen typischen Fall wo das dritte Gesetz angeblich nicht gelten soll, haben wir bekanntlich bei Wasserstoff. «Gewöhnlicher» Wasserstoff besteht bei Zimmertemperatur aus 25% Parawasserstoff und 75% an energiereicherem Orthowasserstoff, wobei beide Komponenten sich in Gleichgewicht befinden. Beim schnellen Abkühlen bleibt dieses Verhältnis unverändert; das System befindet sich aber jetzt in allen drei Aggregationen im metastabilen Zustand. Erst nach längerem Stehen bezw. durch Einwirkung von aktiver Kohle bildet sich reiner stabiler Parawasserstoff. Bei der Berechnung der Entropie des «gewöhnlichen» Wasserstoffs muss also die entsprechende freie Energie

nach obiger Gleichung (5d) in Rechnung gezogen werden. Dasselbe gilt naturgemäss auch für Deuterium.

Bei  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  und  $\text{N}_2\text{O}$  sind offenbar auch metastabilen Zustände bei niedrigen Temperaturen zu erwarten und die entsprechende freie Energien zu berücksichtigen.

Die obenerwähnten Lockerstellen könnten uns vielleicht erklären, warum die Kristalle mit der Erwärmung nicht allmählich erweichen, sondern einen Schmelzpunkt besitzen. Am Schmelzpunkt lassen eben zuerst die Lockerstellen nach und das Kristall zerfällt zunächst in seine Kristallblöcke, welche erst allmählich in einzelne Moleküle weiter zerfallen. Die schmelzende Masse zeigt bekanntlich in der Nähe des Schmelzpunktes noch immer eine Röntgendiffraktion.

Obere Beispiele des thermodynamischen Gleichgewichtes in welchem fluide Phasen vorkommen haben wir »total« interpretiert, indem wir ständig Rechnung über potentielle Energie (innerer Druck) führten, sie konnten aber in diesem Sinne gleichzeitig nur qualitativ behandelt werden, da für eine quantitative Behandlung die vorhandenen Messungen unzureichend sind. Aus diesem Grunde mussten auch die graphischen Darstellungen ausfallen, welche jedenfalls hier viel komplizierter (dreidimensional) sein dürften als jene bei nur festen Phasen.

### Chemisches Gleichgewicht und Reaktionsgeschwindigkeit im fluiden Zustand

Bei rein thermodynamischen d. h. physikalischen Änderungen (Gleichgewichten) bleiben Moleküle im Prinzip unverändert. Änderungen, welche durch eventuelle Assoziationen der Moleküle in grössere Komplexe entstehen, zählen wir noch immer zu den rein physikalischen.

Chemische Änderungen entstehen durch Änderungen der potentiellen Energie zwischen den Atomen innerhalb der Moleküle. Nach dieser Auffassung müsste schon die Erscheinung der oszillierenden Atome innerhalb elastischer Moleküle zu den chemischen Änderungen gezählt werden. Wenn das heute allgemein nicht üblich ist, kann man doch diese Erscheinung zumindest als einen Vorgänger der Dissoziation, also der chemischen Änderung auffassen, weil sie eine unbedingte Voraussetzung für eine chemische Reaktion bildet.

Wenn ausschliesslich Gase gegenseitig reagieren, so wird an einer bestimmten Temperatur unter bestimmtem Druck nach der Reaktion ein Gleichgewicht eintreten, welches durch das MWG bestimmt wird. Andererseits stellt die Thermodynamik zur Bedingung, dass im Fall des Gleichgewichtes die algebraische

Summe freier Energien aller beteiligten Komponenten gleich Null sein muss. Wir werden unten zeigen, dass beide diese Vorstellungen identisch sind oder mit anderen Worten, wir wollen das MWG rein thermodynamisch ableiten.

Aus der Gl. (4) folgt, dass die freie Energie jedes einzelnen Gases (Gaskomponente) unter Berücksichtigung von (2b) bis (2g)

$$G = H' - T(S^0 - R \ln P) = -T \int_0^T \frac{H'}{T^2} dT + RT \ln P / P_0 = \\ = -T \int_0^T \frac{H^0}{T^2} dT + RT \ln P \quad (12)$$

Vor dem Eintritt der Reaktion (von links nach rechts, bezeichnet mit I) beträgt für  $\sum \nu H'$ ,  $= \Delta H'$ ,  $\sum \nu G = \Delta G$  und für

$$\sum \nu \ln P_0 = 2,3 \sum \nu i = J \quad (12a)$$

die Summe freier Energien der reagierenden Gase

$$\sum \nu G_I = \Delta G_I = -T \int_0^T \frac{\Delta H'}{T^2} dT - RT J_I + RT \sum \nu \ln P_I$$

Da bei isothermen Vorgang ( $T = \text{Konst.}$ ) die ersten zwei Glieder der rechten Seite konstant sind, bekommen wir für die freie Energie der Gasmischung vor dem Eintritt der Reaktion (für  $P = 1/C$ )

$$\Delta G_I = RT \ln K_{p,I} + RT \sum \nu \ln P_I = RT \ln K_{c,I} - RT \sum \nu \ln C_I \quad (12b)$$

Für  $p = \text{konst.}$  und  $T = \text{konst.}$  (Isotherme) ist auch  $\pi = \varphi(p, T)$  konstant, somit auch  $P = p + \pi = \text{konstant}$ , so dass wir in obiger Gleichung und auch in der Folge an Stelle von  $K_p$  und  $K_c$  (großes  $P$  bzw.  $C$ ) berechtigt sind  $K_p$  und  $K_c$  (kleines  $p$ , bzw.  $c$ ) zu stellen.

Je nach den Konzentrationsverhältnissen der reagierenden Gase kann die Grösse  $\Delta G_I$  verschiedene Werte annehmen. Die »normale« freie Energie« (»Normalaffinität«, »normale Reaktionsarbeit«) definieren wir indem man für alle Teilhaber  $\sum \nu \ln P = 1$  d. h. die Gasmischung vor der Reaktion unter einer Atmosphäre (bzw.  $\sum \nu \ln C = 1$ ) stellt. Der obige Ausdruck bekommt also für 1 at. folgende Form

$$\Delta G^0 = RT \ln K_{p,I} = RT \ln K_{c,I} \quad (12c)$$

Durch Kombination mit Gl. (12b) bekommen wir für die Reaktionsisotherme

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \sum \nu \ln P = \Delta G^0 - RT \sum \nu \ln C \quad (12d)$$

Die Affinität der entgegengesetzten Reaktion (von rechts nach links)  $\Delta G_{II}$  wird auf analoge Weise abgeleitet.

Für den Fall des Gleichgewichtes wird  $\Delta G_I = \Delta G_{II}$  und somit  $\Delta G = 0$  und wir bekommen

$$0 = -T \int_0^T \frac{\Delta H'}{T^2} dT + RT \sum \nu \ln P/P_0$$

$$R \sum \nu \ln P/P_0 = \int_0^T \frac{\Delta H'}{T^2} dT$$

Daraus folgt die v a n ' t H o f f'sche Gleichung

$$\sum \nu \log P = \frac{1}{2.3 R} \int_0^T \frac{\Delta H'}{T^2} dT + J = \frac{1}{2.3 R} \int_0^T \frac{\Delta H^0}{T^2} dT = \log K_P \quad (13)$$

oder in differentieller Form

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H'}{RT^2} \quad (13a)$$

welche als »Reaktionsisobare« bekannt ist.

Die Grösse  $J$  kann bekanntlich aus der Gl. (13) direkt berechnet werden, wenn für eine oder mehrere Temperaturen  $K_P$  bzw.  $\Delta H'$  bekannt sind. Die so bestimmten Werte stimmen bekanntlich nicht immer mit den Werten, welche nach der Gl. (12a) berechnet sind, wie das A. E u c k e n gezeigt hat<sup>8)</sup> Diese scheinbare Diskrepanz kann qualitativ nur so erklärt werden, dass bei der V e r d a m p f u n g die Glieder  $\ln P_1/P_{1,0}$  (10a) beim Übergang auf die v a n ' t H o f f'sche Gleichung, als der flüssigen Phase gehörig, abfallen und nicht eingerechnet werden dürfen. Quantitativ kann heute darüber nichts ausgesagt werden, da uns Werte  $\ln P_1/P_{1,0}$  messbar nicht zugänglich sind.

Für  $T = \text{konst.}$  folgt die Reaktionsisotherme

$$\sum \nu \log P = \log K_P$$

bzw.

$$\sum \nu \log C = \log K_C \quad (14)$$

<sup>8)</sup> l. c. 280.

oder

$$\Pi P^v = K_p$$

bezw.

$$\Pi C^v = K_c \quad (14a)$$

womit das MWG gegeben wird, welches hier in der Form vorliegt, die nicht nur für ideale sondern auch für reale Gase gültig ist. Es ist natürlich eine andere Frage wie die Grössen  $P = p + \pi$  bzw.  $C = 1/V = 1/v - b$  praktisch gemessen werden könnten. Die Grössen  $P$  und  $C$  sind offenbar identisch mit den Werten für »fugacity« bzw. »activity« nach Lewis und Randall, nur mit dem Unterschied, dass sie als Summen, nicht als Produkte dargestellt sind. Im idealen Fall übergehen nämlich obige Gleichungen in

$$\Sigma v \log p = \log K_p$$

bezw.

$$\Sigma v \log c = \log K_c \quad (14b)$$

oder

$$\Pi p^v = K_p$$

bezw.

$$\Pi c^v = K_c \quad (14c)$$

Ganz analog leitet man auch die »Reaktionsisochore« ab

$$\Sigma v \log V = \frac{1}{2,3 R} \int_0^T \frac{\Delta U'}{T^2} dT + J = \ln K_v$$

bezw.

$$\frac{d \ln K_v}{dT} = \frac{\Delta U'}{RT^2}$$

Es liegt hier also eine einfache rein thermodynamische Ableitung des MWG ohne Anwendung des Gedankenexperiments mit dem van't Hoff'schen »Reaktionskasten«, wie er sonst in der Literatur verwendet wird.

Das MWG können wir auch in folgender Form schreiben

$$2,3 R \Sigma v \log P = 2,3 \log K_p$$

bezw.

$$2,3 R \Sigma v \log C = 2,3 R \log K_c$$

Der Ausdruck  $2,3 \Sigma v \log P$  bzw.  $2,3 \Sigma v \log C$  hat definitionsgemäss (5) und (5d) die Dimension einer Entropie somit haben auch die rechten Seiten obiger Gleichungen dieselbe Dimension. Da die Entropie definitionsgemäss Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ist so müssen auch die Grössen  $P$ ,  $C$ ,  $K_p$  und  $K_c$  den Charakter der Wahrscheinlichkeit haben.

Auf ganz analoge Weise wie das MWG können wir auch die Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit,  $RG$ , thermodynamisch ableiten.

Für die »Hinreaktion« (I) gilt die Gleichung (12). Da die freie Energie  $\Delta G_I$  nach Einstellen des Gleichgewichtes durch gleiche, aber entgegengerichtete freie Energie  $\Delta G_{II}$  kompensiert wird und  $\Delta H'$  innerhalb grosser doch begrenzter Temperaturintervalle als konstant angenommen werden kann, können wir schreiben

$$\log K_I = -\frac{\Delta H'}{2,3 RT} + \sum \nu_i = -\frac{a}{T} + b \quad (16)$$

oder differenziert

$$\frac{d \ln K_I}{dT} = \frac{\Delta H'}{2,3 RT^2} = \frac{a}{T^2} \quad (16a)$$

welche Gleichung Arrhenius bekanntlich (1885) ganz empirisch aufgestellt hat.

Schreiben wir obige Gleichung in der Form

$$2,3 R \log K_I = -\frac{\Delta H'}{T} + 2,3 R \log \sum \nu_i \quad (16b)$$

so sehen wir, das jedes Glied die Dimension einer Entropie hat.

In der Arrhenius'schen Gleichung findet sich also der Begriff der Entropie im kausalen Zusammenhang mit der Zeit, sie bindet also die chemische Statik mit der chemischen Dynamik.

Zum Schluss soll noch auf die Analogie bzw. Identität der Gleichungen (6), (13), (16) hingewiesen werden.

### Zusammenfassung

1) In Ermangelung einer allgemeinen quantitativen thermischen Zustandsgleichung des fluiden (gasförmigen und flüssigen) Zustandes wird die bekannte allgemeine qualitative thermische Zustandsgleichung (AQualTZG)

$$(p + \pi)(v - b) = RT$$

verwendet, wo die Kohäsion  $\pi$  und die Repulsion (Kovolumen)  $b$  als (unbekannte) Funktionen von  $b$  und  $T$  bzw.  $v$  und  $T$  aufgefasst werden.

2) Die AQualTZG wird in die kalorische Zustandsgleichung eingeführt.

3) Die Entartung der Gase wird als die Folge der Erdgravitation betrachtet. Die Erdatmosphäre als ganzes kann als ein Fall der Gasentartung aufgefasst werden. Die bei extrem niedrigen Temperaturen unterkühlten bzw. entarteten Gase

wären höchst metastabil und können deshalb nicht experimentell beobachtet werden. Starke Entartung zeigen Gase in extrem starken Gravitationsfeldern («weisse Zwerge» in der Astrophysik). Für hypothetische entartete Gase bei absolutem Nullpunkt reduziert sich die AQUALTZG auf

$$(0 + \pi_0) (b_0 - b_0) = R \cdot 0$$

wo  $\pi_0$  die Kohäsion am absoluten Nullpunkt und  $b_0$  das minimalste Volumen des Gases bedeutet.

4) Im fluiden Zustand besteht die innere Energie teilweise aus kinetischer und teilweise aus potentieller Energie. Nur bei idealen Gasen mit reiner Translation und Rotation starrer Moleküle besteht die innere Energie aus reiner kinetischen Energie.

5) Die AQUALTZG wird in die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung für Sublimation bzw. Verdampfung eingeführt. Daraus erhält man durch Umformung den Ausdruck für die Entropie der Gase, welcher auch für hypothetische Entartung bis zum absoluten Nullpunkt gültig ist. Die »totale« Entropie der (hypothetischen entarteten, unterkühlten) Gase bei absolutem Nullpunkt ist gleich Null. Nach dieser Auffassung wird die Annahme einer »Entropiekonstante« bzw. einer »Nullpunksentropie« entbehrlich. Die Clapeyron-Clausius'sche Gleichung ist nur eine Umformung der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung.

6) Unterkühlte (metastabile, eingefrorene) Flüssigkeiten (Gläser) sind, analog den unterkühlten (metastabilen) (polymorphen) festen Stoffen zu behandeln. Am absoluten Nullpunkt ist ihre totale Entropie gleich Null. »Kristallmehl«, »analytische Niederschläge« und »reale« Kristalle im allgemeinen sind thermodynamisch metastabile Gebilde. Für sie gilt dasselbe was für unterkühlte Flüssigkeiten (Gläsern) gesagt wurde. Ihre »totale« Entropie am absoluten Nullpunkt ist gleich Null. Dasselbe gilt offenbar auch für kolloide Systeme.

7) Die totale Entropie der entarteten Gase, Gläser und realer Kristalle am absoluten Nullpunkt ist gleich Null, trotzdem sie alle dabei doch eine »Unordnung« zeigen. Die statistische Definition der Entropie bezieht sich stillschweigend eben nur auf stabile Systeme bzw. auf die gebundene Entropie, während das dritte Gesetz auch für metastabile Gebilde gültig ist und auf totale (gebundene und freie) Entropie sich bezieht.

8) Die Reaktionsisochore bzw. Isobare wird aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung ohne Anwendung des sog. van't Hoff'schen »Reaktionskastens« direkt abgeleitet. Die

scheinbare Diskrepanz zwischen der Summe der »chemischen Konstanten« einerseits und der »Affinitätskonstante« andererseits erklärt sich hiemit logisch und natürlich.

9) Aus der Gibbs-Helmholtz'schen Gleichung wird die Arrhenius'sche Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante abgeleitet.

STAATLICHE ARZNEIMITTELFABRIK  
PLIVA  
ZAGREB, KROATIEN, JUGOSLAWIEN

Eingegangen am 5. Mai 1949.

## IZVOD

### Totalna termodinamika II

#### Totalna termodinamika fluidnih sistema

V. N. Njegovan

1) U nedostatku jedne opšte kvantitativne termičke jednačine stanja za fluidno (gasno i tečno) stanje uzeta je u pomoć poznata opšta kvalitativna termička jednačina stanja

$$(p + \pi)(v - b) = RT$$

gdje su kohezija  $\pi$  i repulzija (kovolumen)  $b$  nepoznate funkcije od  $p$  i  $T$ , odnosno od  $v$  i  $T$ .

2) OKvalTJS uvodi se u kaloričku jednačinu stanja

3) Degeneracija gasova smatra se posledicom Zemljine gravitacije. Zemljina atmosfera kao takova može se uzeti za primer degeneracije gasa. Gasovi, koji su kod ekstremno niske temperature pothlađeni i degenerovani, bili bi vrlo nestabilni, pa se stog razloga ne bi mogli eksperimentalno ni zapažati. Jaku degeneraciju pokazuju gasovi u ekstremno jakim gravitacionim poljima (»beli patuljci« u astrofizici). Za hipotetički degenerovane gasove na apsolutnoj nuli OKvalTJS prelazi u

$$(0 + \pi_0)(b_0 - b_0) = R \cdot 0 = 0$$

gdje je  $\pi_0$  kohezija na apsolutnoj nuli, a  $b_0$  najmanji mogući volumen gasa.

4) U fluidnom stanju sastoji se unutarnja energija gasa delomice iz kinetičke, a delomice iz potencijalne energije. Samo kod idealnih gasova sa čistom translacijom i rotacijom krutih molekula sastoji se unutarnja energija iz čiste kinetičke energije.

5) OKvalTJS uvodi se u Gibbs-Helmholtz-ovu jednačinu za sublimaciju, odnosno za isparavanje. Odatle se matematičkom pretvorbom dobiva izraz za entropiju gasa, koji vredi i za hipotetičku degeneraciju sve do apsolutne nule. »Totalna« entropija degenerovanih (pothlađenih) gasova na apsolutnoj nuli jednaka je nuli. Prema toj interpretaciji nije potrebna pretpostavka o »konstanti entropije« ili »entropiji na apsolutnoj nuli«. Clapeyron-Clausius-ova jednačina samo je dalji oblik pretvorbe Gibbs-Helmholtz-ove jednačine.

6) Pothlađene (metastabilne) tečnosti (stakla) analogne su pothlađenim (metastabilnim) alotrofnim (polimorfnim) čvrstim materijama. Na apsolutnoj nuli njihova je totalna entropija jednaka nuli. »Kristalno

brašno«, »analitički taloz« i »realni« kristali uopšte, termodinamički su metastabilne materije i za njih vrijedi ono isto, što je rečeno za pothlađene tečnosti (stakla). Njihova je »totalna« entropija na apsolutnoj nuli jednaka nuli. Isto vrijedi, bez sumnje, i za koloidne sisteme.

7) Totalna entropija degenerovanih gasova, stakala i realnih kristala na apsolutnoj nuli jednaka je nuli, iako svi oni pokazuju neki »nered«. Statistička definicija entropije odnosi se prečutno upravo na stabilne sisteme t. j. na vezanu entropiju, dok treći zakon vrijedi i za metastabilne sisteme t. j. za totalnu (vezanu i slobodnu) entropiju.

8) Izohora odnosno izobara reakcije izvodi se direktno iz Gibbs-Helmholtz-ove jednačine, a da se pri tom ne upotrebljava t. zv. van t'Hoff-ov »ormarić za reakciju«. Prividna diskrepancija između sume »hemijskih konstanta« s jedne strane i »konstante afiniteta« s druge, tumači se na taj način sasvim logično i prirodno.

9) Iz Gibbs-Helmholtz-ove jednačine odvod: se Arrhenius-ova jednačina za konstantu brzine reakcije.

DRŽAVNA TVORNICA LIJEKOVA

PLIVA  
ZAGREB

Primljeno 5. svibnja 1940.