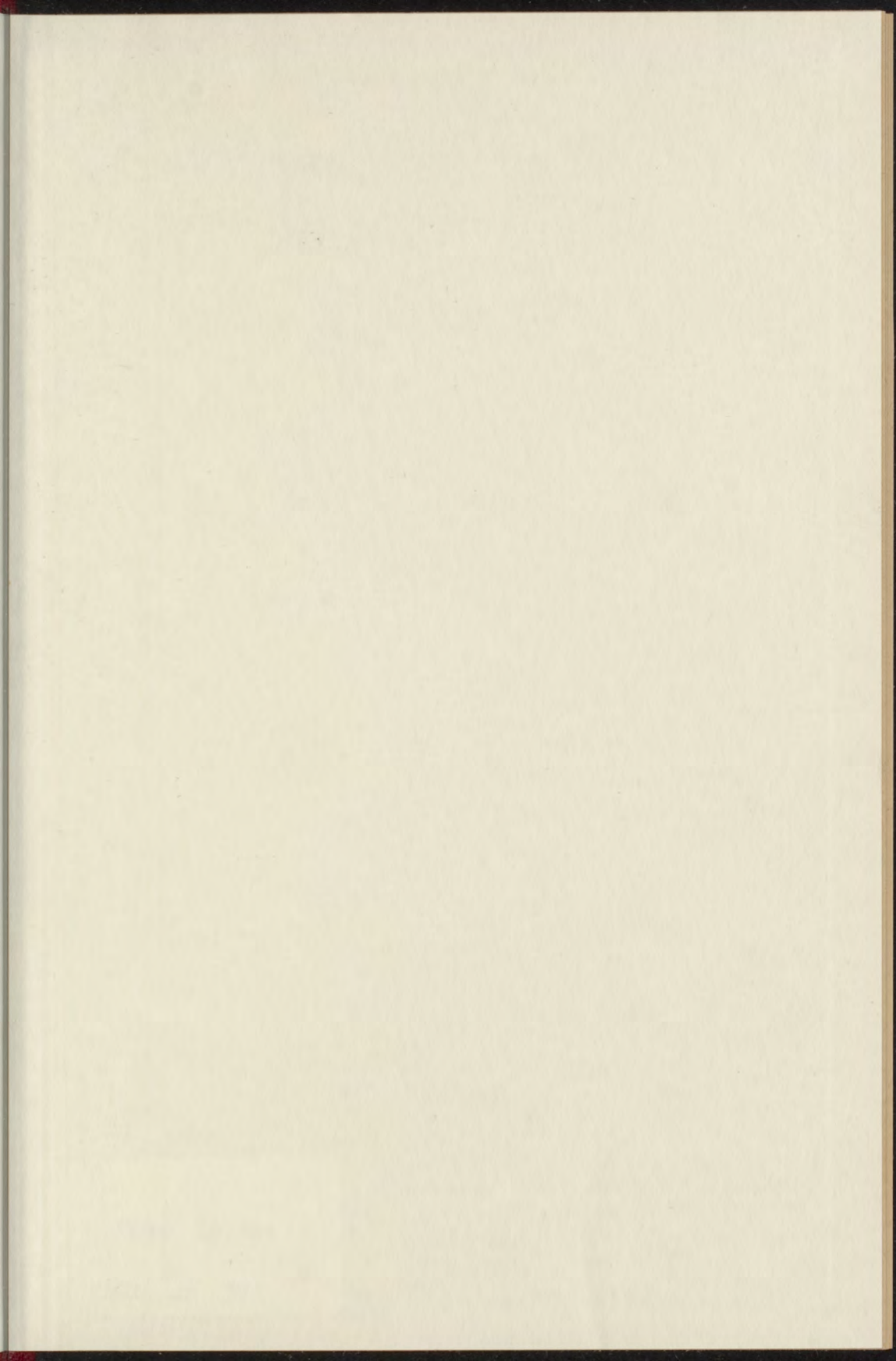
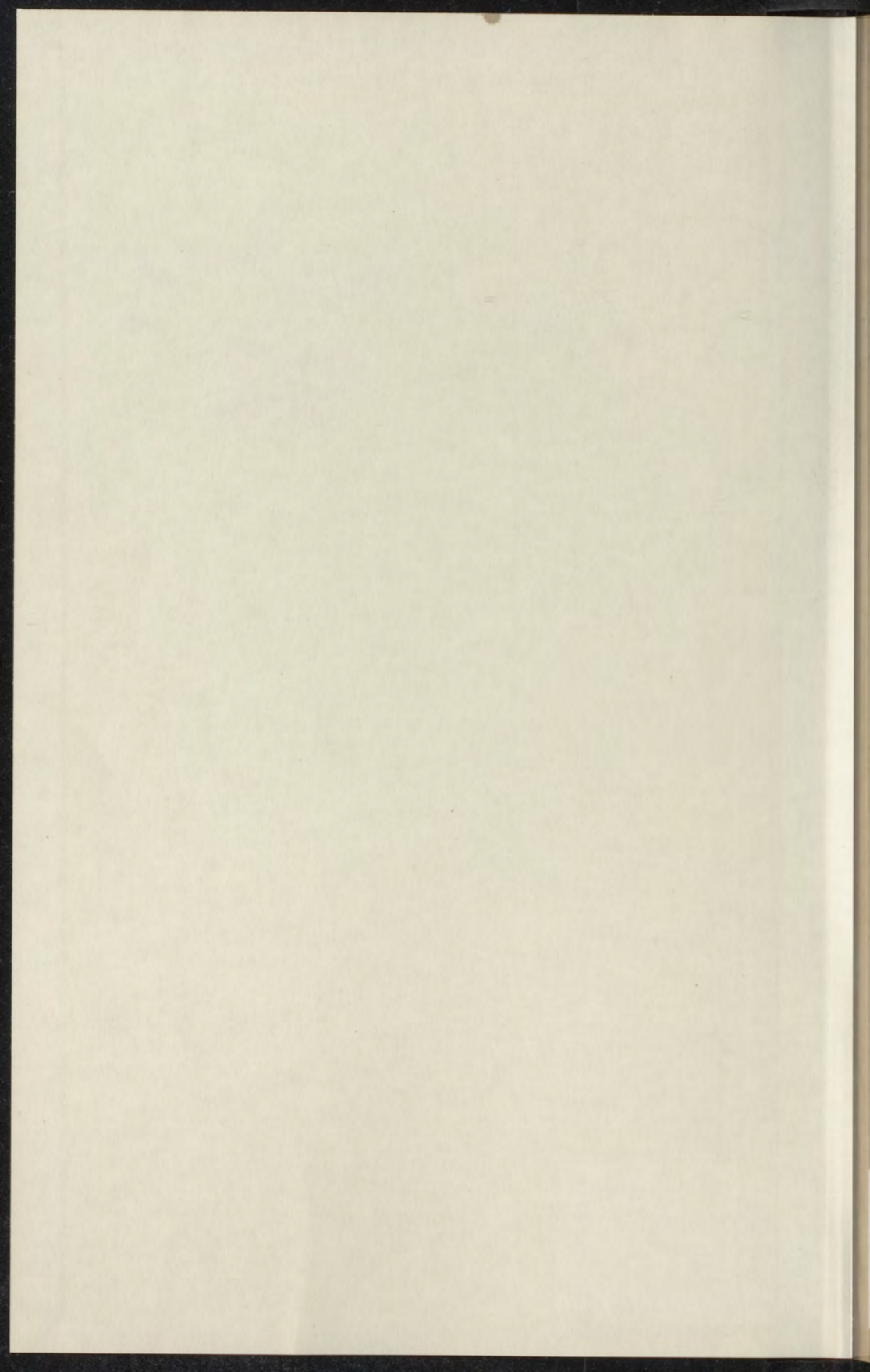


DISL  
1921-37





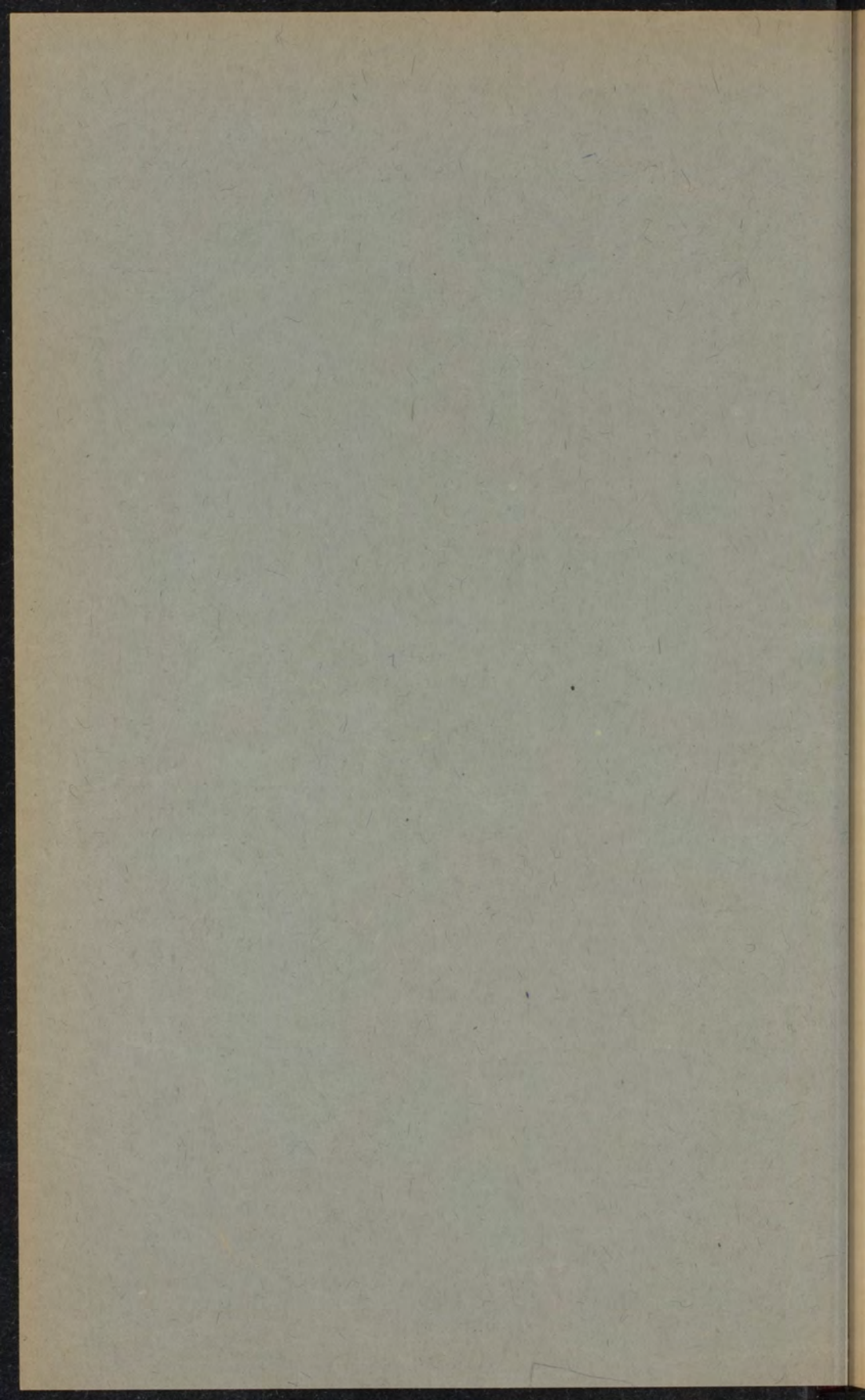
37

HET WARMTE-THEOREMA  
□ VAN NERNST □

W. H. VAN DE SANDE BAKHUYZEN

Diss Leiden

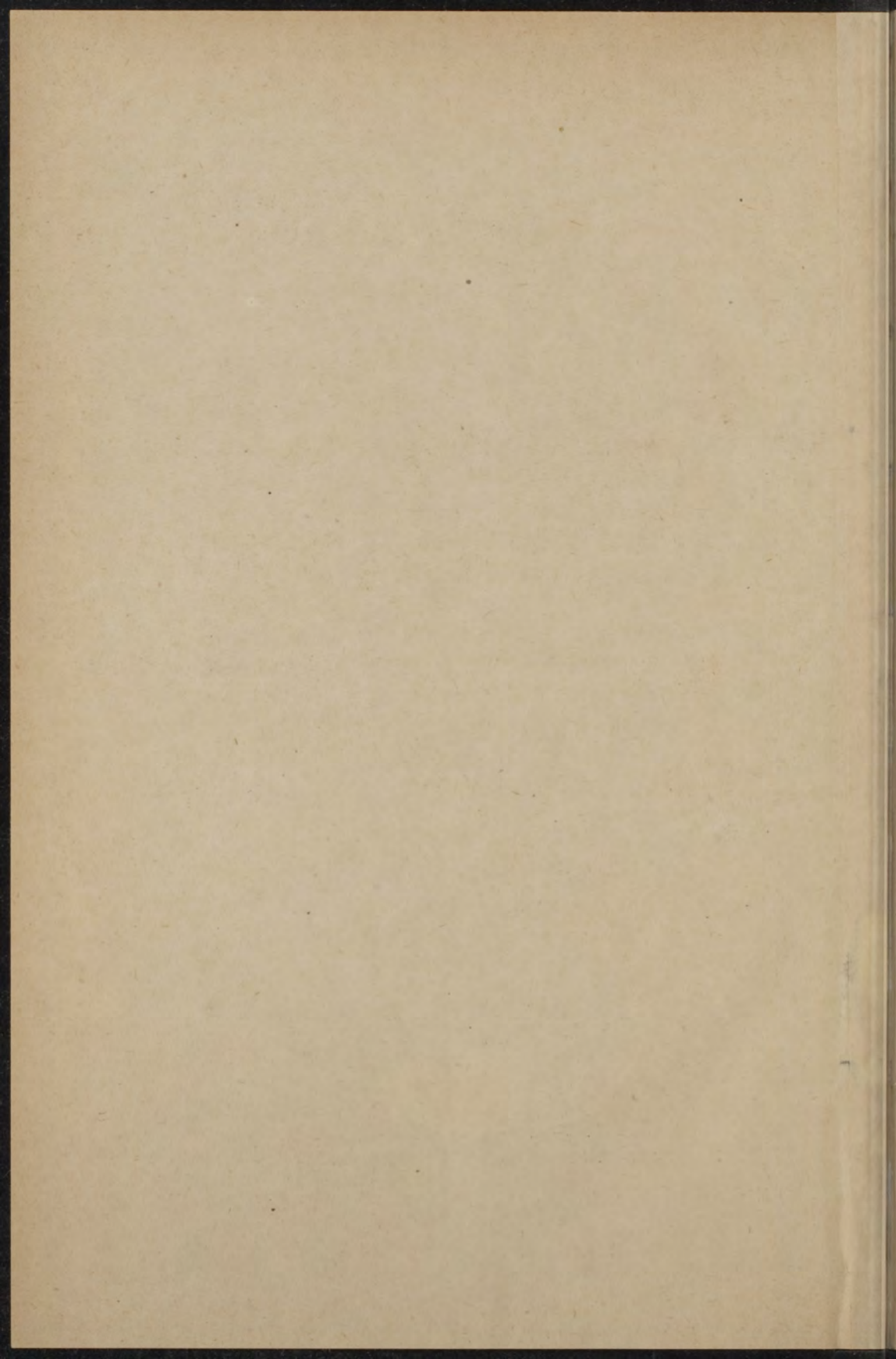
1921 nr 37



LDD  
LDD  

---

LO





85863.

# HET WARMTE-THEOREMA VAN NERNST

## PROEFSCHRIFT

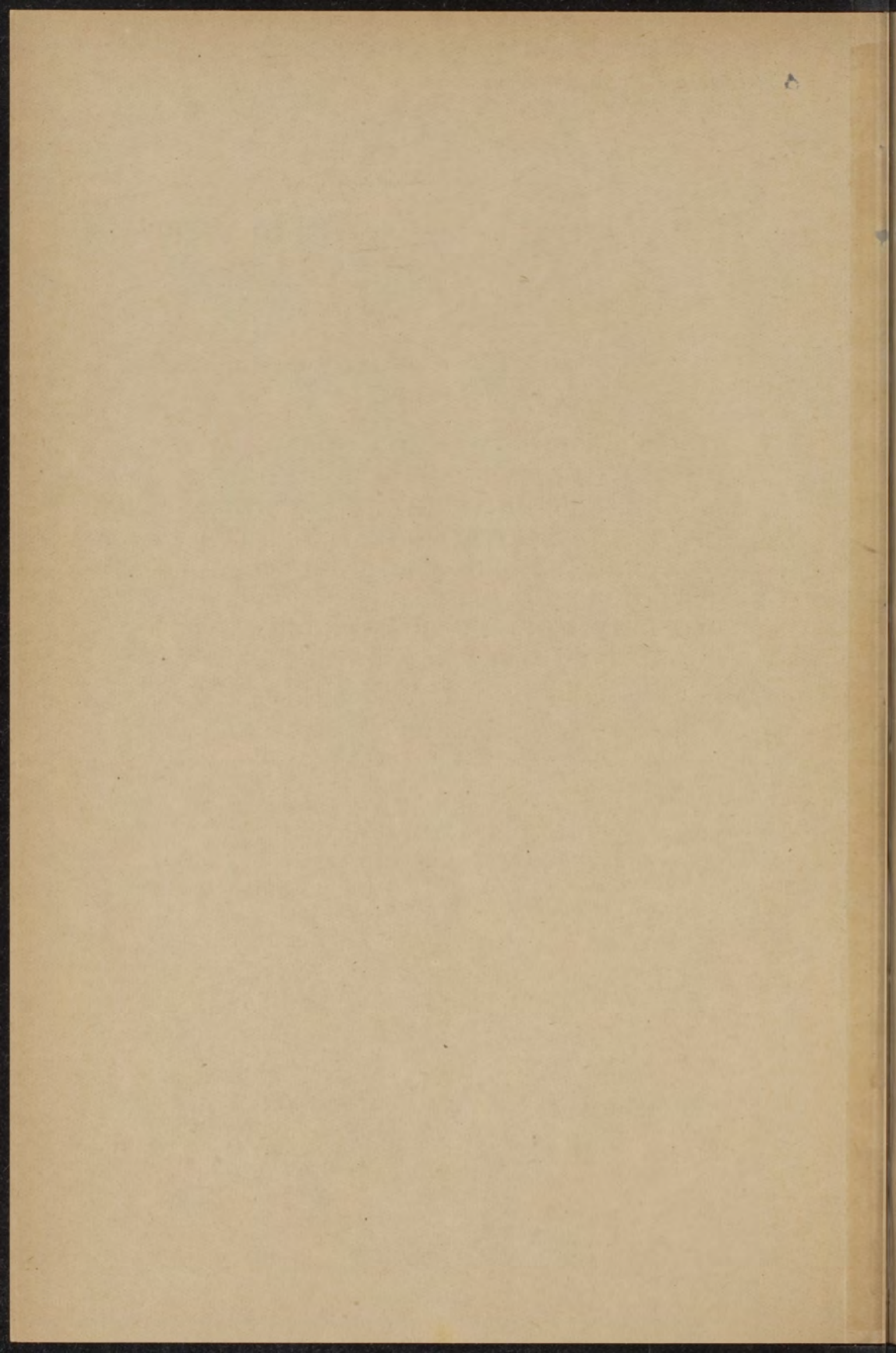
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN  
DOCTOR IN DE WIS-EN NATUURKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN  
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS  
DR. C. SNOUCK HURGRONJE HOOGLEERAAR  
IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJS-  
BEGEERTE TEGEN DE BEDENKINGEN VAN  
DE FACULTEIT DER WIS-EN NATUURKUNDE  
TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 12 DECEM-  
BER 1921 DES NAMIDDAGS TE VIER UUR



DOOR

**WILLEM HENDRIK**  
**VAN DE SANDE BAKHUYZEN**  
GEBOREN TE UTRECHT

WERNER UND WINTER FRANKFURT A. MAIN 1921.



Bij het voltooiën van dit proefschrift, grijp ik gaarne de gelegenheid aan om U, Hooggeleerden der Utrechtsche en Leidsche Universiteiten wier onderwijs ik mocht genieten mijnen welgemeenden dank te betuigen.

Allereerst geldt dit U, Hooggeleerde Schreinemakers, hooggeachte Promotor. Dat ik de laatste jaren Uw assistent mocht zijn, zal mij altijd een reden van groote dankbaarheid blijven. Ik zal niet vergeten, hoe Gij mij altijd op de meest hartelijke wijze zijt tegemoet gekomen en mij blijk geeft van Uwe vriendschappelijke gevoelens.

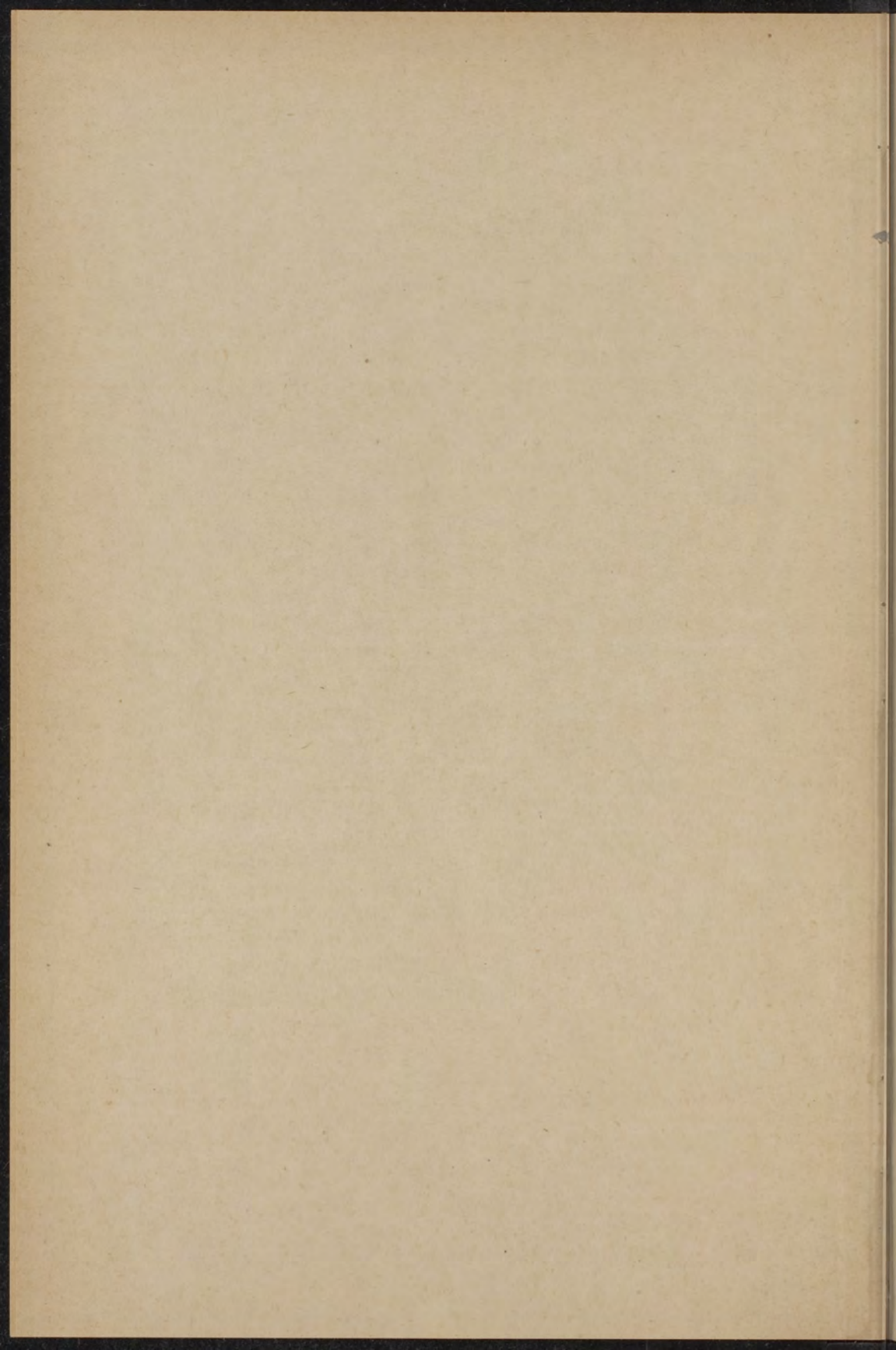
Zeer veel ben ik U, Hooggeleerde Lorentz verschuldigd. Dat Gij te midden van Uwe zoo drukke werkzaamheden gelegenheid hebt gevonden mij Uwen steun te verleenen bij de bewerking van dit proefschrift, zal altijd in dankbare herinnering bij mij blijven.

U, Hooggeleerde Ehrenfest, dank ik voor al het vele wat ik van U geleerd heb en voor de hartelijke wijze, waarmee Gij steeds uwen tijd voor mij beschikbaar stelt. Ik hoop, dat de aard en plaats van mijnen toekomstigen werkkring mij in staat zal stellen nog lange jaren Uw colloquium te bezoeken dat Gij door Uwe bezielende leiding tot zoo iets bijzonders voor mij hebt gemaakt.

Het is voor mij een groot voorrecht geweest, Hooggeleerde Stern bij U eenige maanden te hebben mogen werken. Ik heb van dezen tijd de schoonste herinneringen behouden. De welwillendheid, waarmede Gij mij met Uwe groote kennis bij mijnen arbeid ter zijde stond en uwen hartelijken omgang zal ik nooit vergeten.

U, Zeergeleerde Landé, ben ik bijzonder erkentelijk voor Uwe niet te waardeeren hulp bij de correctie der drukproeven.

---



# Inhoud

## Hoofdstuk I

Thermodynamische beschouwingen.

Inleiding. Affiniteit . . . . .	1
Opstelling eener differentiaal-vergelijking . . . . .	3
De energie-kromme . . . . .	8
Integratie der differentiaal-vergelijking. Formuleering van het Nernst-theorema . . . . .	9
Bewijs van het theorema . . . . .	14
Beschouwing van Nernst . . . . .	16

## Hoofdstuk II

Toepassingen van het theorema op gecondenseerde systemen.

Het stelsel $S_{rh.} \rightleftharpoons S_{mon.}$ . . . . .	18
Het stelsel $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$ . . . . .	25
Het stelsel $AgJ \rightleftharpoons Ag + J$ . . . . .	28
Toepassing op eenige galvanische elementen . . . . .	31

## Hoofdstuk III

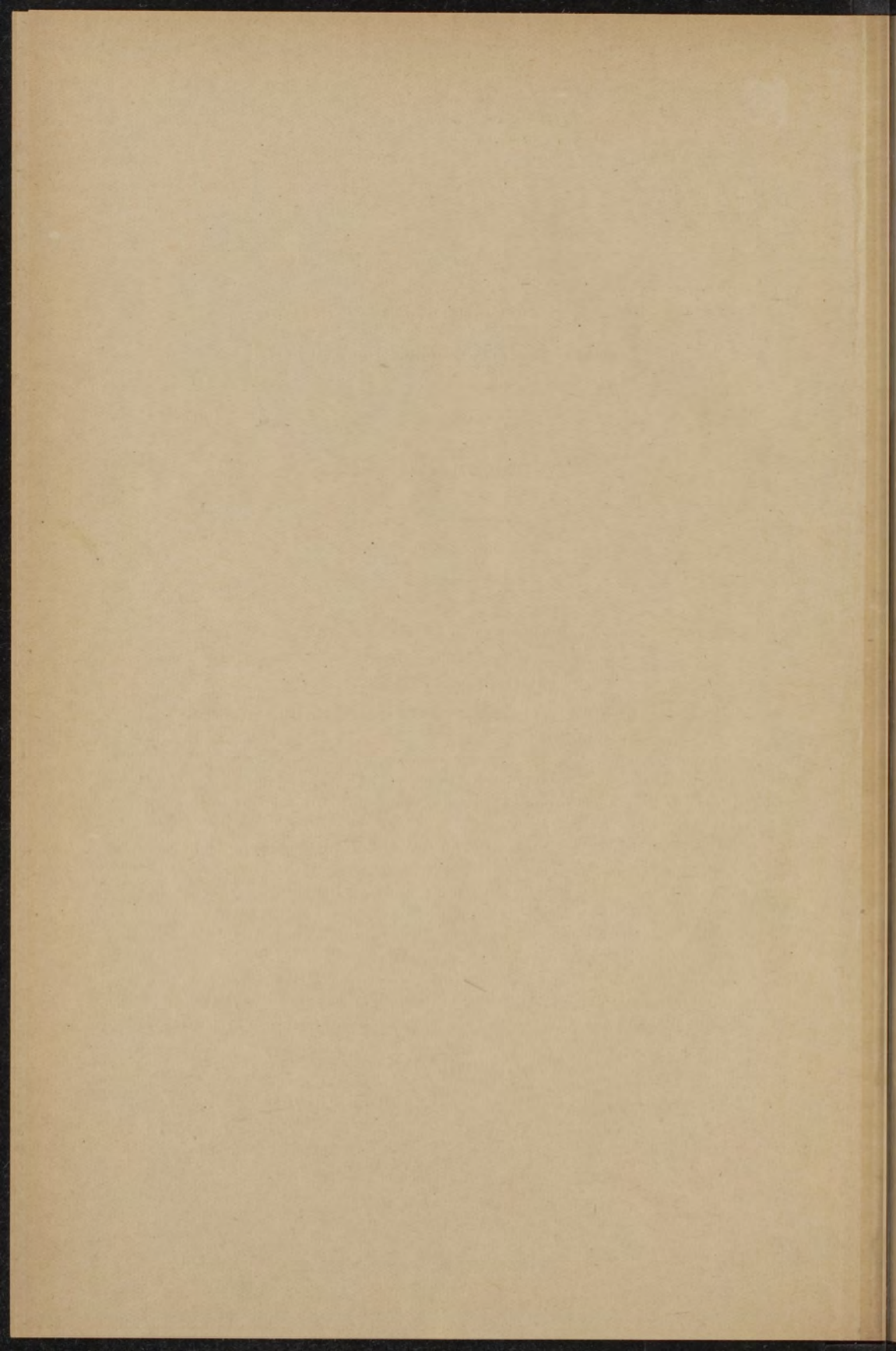
Toepassingen op systemen, waarbij gassen optreden.

Integratie van den reactie-isochoor . . . . .	35
Chemische constanten . . . . .	39
Dampdrukvergelijkingen voor kwik en zink . . . . .	42
Berekening der chemische constante van waterstof uit een reactie-evenwicht . . . . .	43
Berekening der chemische constante van waterstof uit het evenwicht vast-damp . . . . .	47
Chemische constanten van jodium en eenige andere elementen . . . . .	51
Chemische constanten van twee- en meeratomige gassen . . . . .	52
Samenvatting der experimenten die eene bevestiging van het Nernst-theorema leveren . . . . .	55
Eenige dampdrukformules . . . . .	56
Eenige opmerkingen over de afleiding van de theoretische uitdrukking der chemische constante . . . . .	60

## Hoofdstuk IV

Het Nernst-theorema voor gassen en oplossingen.

Gasontaarding . . . . .	63
Vaste oplossingen . . . . .	66



# Hoofdstuk I

## Thermodynamische beschouwingen.

### Inleiding. Affiniteit.

Reeds lang voor van 't Hoff heeft men vaak getracht eene doelmatige definitie voor de affiniteit eener chemische reactie op te stellen.

Berzelius<sup>1)</sup> en Mitscherlich<sup>2)</sup> beschouwden de kracht die eenige met elkaar reageerende stoffen op elkaar uitoefenen en trachtten die te meten. Wilhelmy<sup>3)</sup> meende in de snelheid, waarmee eene reactie verloopt, eene geschikte grootte te hebben gevonden, om de affiniteit te karakteriseeren. Thomsen<sup>4)</sup> en Berthelot<sup>5)</sup> definieerden als affiniteit de hoeveelheid warmte die bij het verlopen eener reactie ontwikkeld wordt.

Al deze definities zijn vrij ongeschikt. Gesteld al, dat men in staat is op een bepaald oogenblik de kracht te meten die eene reactie in gang zet, dan is deze niet gelijk aan de chemische kracht die de reageerende bestanddeelen op elkaar uitoefenen, er zullen immers ook nog andere krachten in het spel kunnen zijn als wrijvingskrachten, uitgeoefend door het milieu, waarin de reactie zich afspeelt, katalytische krachten enz. De krachten die Berzelius en Mitscherlich invoeren zijn dus wel zeer weinig gedefiniëerd en het zal niet mogelijk zijn ze te meten. Eene definitie die van deze krachten uitgaat lijkt dan ook ondoelmatig. Hetzelfde is mutatis mutandis van de definitie van Wilhelmy te zeggen. De definitie, zooals die door Thomsen en Berthelot gegeven werd, kon natuurlijk niet meer volgehouden worden, toen niet alleen endotherme reactie's bekend werden, maar ook de chemische evenwichtsleer meer en meer verbreiding vond.

<sup>1)</sup> Ostwalds Klassiker d. ex. Wiss. No. 35. pag. 168.

<sup>2)</sup> Lehrbuch d. Chemie I, pag. 565 (1844).

<sup>3)</sup> Ostwalds Klassiker d. ex. Wiss. No. 29.

<sup>4)</sup> Pogg. Ann. 92, 34 (1854).

<sup>5)</sup> Essai de mécanique chimique Tome II.

Van 't Hoff<sup>1)</sup> definieerde als maat voor de affiniteit den maximalen arbeid die bij het isotherme verloop eener chemische reactie gewonnen worden kan. De maximale arbeid is dan het verschil in vrije energie voor en na de reactie. Daar de vrije energie eene thermodynamische functie is, is de maximale arbeid eene grootheid die onafhankelijk is van de wijze waarop, en den weg waarlangs de reactie verloopt; hij is dus onafhankelijk van het reactiemilieu<sup>2)</sup>, van eventueel optredende katalytische werkingen enz. enz; hij is uitsluitend afhankelijk van den aard en de hoeveelheid der reageerende stoffen, van het volumen aan het begin en aan het einde der reactie en van de temperatuur die tijdens de reactie constant moet gehouden worden.

Het is duidelijk, dat men principiëel elke thermodynamische functie voor de definitie der affiniteit zou kunnen gebruiken. In vele gevallen zou dan alleen de wijze van behandeling zeer gecompliceerd en onoverzichtelijk worden. Daarentegen leidt bijv. het gebruik der vrije energie in den regel tot eenvoudige formules voor die reactie's die bij constant volumen verloop.

In vele gevallen kan men den maximalen arbeid dien een chemisch proces levert experimenteel bepalen.

Dit is bijv. mogelijk, indien men een omkeerbaar galvanisch element kan samenstellen, waarin bij doorgang van electriciteit juist de beschouwde reactie plaats heeft. Laat men namelijk bij constant gehouden temperatuur de eenheid electriciteit doorstroomen, dan zal de door het element verrichte arbeid die door de electromotorische kracht bepaald wordt gelijk zijn aan de vermindering der vrije energie. De electromotorische kracht geeft ons dus de verandering der vrije energie bij de reactie, als deze in zoodanige mate plaats heeft, dat van elke stof een electrochemisch aequivalent in het spel is.

Men kan den maximalen arbeid die bij eene chemische reactie gewonnen kan worden ook bepalen door het chemisch evenwicht der reactie te beschouwen. Vatten we een dissociatieevenwicht  $BC \rightleftharpoons B + C$  in het oog en zijn in het evenwicht de concentratie's der componenten  $c_{BC}$ ,  $c_B$  en  $c_C$ , dan is de evenwichtsconstante bepaald door de uitdrukking  $K_c = \frac{c_B \cdot c_C}{c_{BC}}$ .

<sup>1)</sup> Etudes de dynamique chimique p. 177 sqq. 1883.

<sup>2)</sup> Gesteld, dat de vrije energie van dit milieu onafhankelijk is.



Laten we nu een grammolecuul BC isotherm en reversibel ontstaan uit een gramatoom B en een gramatoom C, dan zal, zooals we later (pag. 7) zullen zien de maximale arbeid die gewonnen wordt gegeven worden door  $-RT \log K_c$ .

### Opstelling eener differentiaal-vergelijking.

De maximale arbeid die bij eene reactie gewonnen kan worden voldoet aan eene differentiaal-vergelijking die met behulp van de tweede hoofdwet der thermodynamica verkregen kan worden. Beschouwen we daartoe een willekeurig chemisch systeem in twee toestanden, die isotherm en reversibel in elkaar zijn over te voeren. Noemen we vrije energie, energie, volumen en entropie  $F$ ,  $E$ ,  $v$ ,  $S$ . Nu is de vrije energie gedefiniëerd door:

$$F = E - TS$$

of volgens de tweede hoofdwet, daar

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S :$$

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v .$$

Het verschil in vrije energie tusschen den eersten en tweeden toestand is dus gegeven door:

$$F_1 - F_2 = E_1 - E_2 + T \left[ \left(\frac{\partial F_1}{\partial T}\right)_{v_1} - \left(\frac{\partial F_2}{\partial T}\right)_{v_2} \right]$$

Stellen we  $F_1 - F_2 = A$

$$E_1 - E_2 = U,$$

dan komen wij tot de volgende fundamenteele betrekking:

$$A = U + T \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_1 v_2} \dots \dots \dots (1).$$

Hierin beteekent dus  $A$  de maximale door het systeem verrichte arbeid,  $U$  de afneming der energie d. i. de ontwikkelde<sup>1)</sup> reactiewarmte<sup>2)</sup>.  $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_1 v_2}$  beteekent: meet voor eene temperatuur  $T$  den maximalen arbeid, als het systeem van den eersten toestand met volumen  $v_1$  gebracht wordt in den tweeden toestand

<sup>1)</sup> In de thermodynamica is men gewoon der toegevoerde warmte het positieve teeken toe te kennen; wij zullen echter, zooals in de thermochemie gebruikelijk is, de ontwikkelde warmte positief nemen.

<sup>2)</sup> nadat eene correctie aangebracht is voor den uitwendigen arbeid.

met volumen  $v_2$ . Meet hetzelfde voor eene temperatur  $T + dT$  en deel het verschil dezer twee maximale arbeiden door  $dT$ .

We lieten tot nu toe de beschouwde chemische reactie's zoo verloopē, dat we begin- en eindvolumen eene bepaalde waarde gaven. Inplaats van deze volumina kunnen we ook begin- en einddruk vasthouden. De formule krijgt dan een ander aanzien. We stellen nu:

$$\begin{aligned} Z &= F + p v = E + p v - TS \\ \text{of} \quad Z &= E + p v + T \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

Noemen we nu  $Z_1 - Z_2 = A'$  en

$$E_1 + p_1 v_1 - E_2 - p_2 v_2 = U'$$

dan is het verschil van  $Z$  in beide toestanden:

$$A' = U' + T \left[ \left( \frac{\partial Z_1}{\partial T} \right)_{p_1} - \left( \frac{\partial Z_2}{\partial T} \right)_{p_2} \right]$$

$$A' = U' + T \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_{p_1 p_2} \dots \dots \dots (2).$$

Waar  $A$  en  $U$  verschillen waren van twee vrije energiēen resp. energiēen, zijn  $A'$  en  $U'$  verschillen van twee thermodynamische potentialen resp. warmtefunctie's.

Het is wenschelijk formule (1) en (2) wel te onderscheiden. Hoe vanzelf sprekend dit ook lijkt, treft men in de literatuur over het Nernst-theorema in den regel de betrekking

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \text{ aan, waarbij men zich niet voldoende duidelijk}$$

maakt, wat men eigenlijk met de formule bedoelt, al zullen misschien intuïtief fouten vermeden worden. Verder moge er nog eens op gewezen worden, dat de temperatuurcoëfficiēnt van  $A$  een partiēel differentiaalquotiēnt is en geen totaal, zooals men veelal aantreft. Het zij toegegeven, dat voor reactie's in gecondenseerde systemen die bij constanten atmospherischen druk verloopē het verschil tusschen het totale en het partiēele differentiaalquotiēnt practisch wegvalt. Stelt men begin- en eindvolumen resp. begin- en einddruk aan elkaar gelijk, dan worden de

$$\text{differentiaalquotiēnten } \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \text{ resp. } \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p.$$

We merken nog op, dat  $A' - U' = A - U$

$$\text{en ook dat } \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p = - (S_1 - S_2).$$

Ter wille der aanschouwelijkheid geven we een voorbeeld der vergelijking  $A' - U' = T \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_{p_1, p_2}$ .

We beschouwen een dissociatieevenwicht  $BC \rightleftharpoons B + C$ . We willen 1 mol B van druk  $p_B$  en volumen  $v_B$  en 1 mol C van druk  $p_C$  en volumen  $v_C$  laten overgaan in 1 mol BC van druk  $p_{BC}$  en volumen  $v_{BC}$  en wel bij constante temperatuur. We gebruiken hiervoor een evenwichtsvat met drie semipermeabele wanden die in de figuur gestippeld zijn aangegeven. In dit evenwichtsvat bevinden zich B en C met BC onder hunne evenwichtsdrücken.

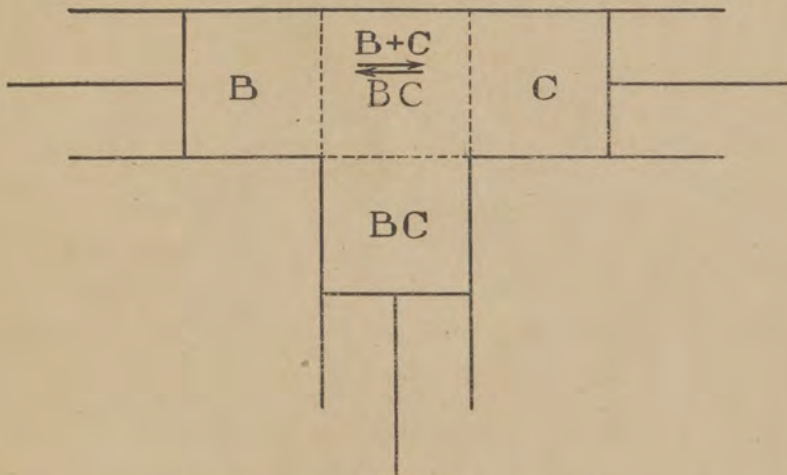


Fig. I.

De partiëaldrukken aan beide zijden van een semipermeabelen wand zijn gelijk. Houden we de begin- en einddrukken  $p_B$ ,  $p_C$  en  $p_{BC}$  constant, dan is  $A'$  op de volgende manier berekenbaar: Breng 1 mol B van den druk  $p_B$  op den evenwichtsdruk  $p'_B$  en 1 mol C van den druk  $p_C$  op den evenwichtsdruk  $p'_C$ . Het systeem verricht dan eenen arbeid:

$$RT \log \frac{p_B}{p'_B} + RT \log \frac{p_C}{p'_C}. \quad (3)$$

Breng het mol B van den druk  $p'_B$  en het mol C van den druk  $p'_C$  door de semipermeabele wanden heen in het evenwichtsvat, laat B en C zich omzetten tot een mol BC van den druk  $p'_{BC}$

en breng het mol BC door den derden semipermeabelen wand heen buiten het evenwichtsvat. Was bij de reactie het molecuulgetal onveranderd gebleven, dan zou hierbij in het geheel geen arbeid verricht zijn. Nu zijn echter een mol B en een mol C verdwenen en is een mol BC ontstaan. Den arbeid dien het systeem verricht bij het ontstaan van bijv. een mol BC berekent men als volgt: De evenwichtsdruk is constant  $p'_{BC}$ . Ontstaat nu een mol BC, dan zal dus de verrichte arbeid zijn:

$$\int_0^{v'_{BC}} p'_{BC} dv.$$

als  $v'_{BC}$  het volumen is van een mol BC van den druk  $p'_{BC}$ . Daar nu de druk constant is, is deze arbeid  $p'_{BC} v'_{BC} = RT$ . Bij de omzetting van een mol B en een mol C in een mol BC onder de evenwichtsdrukken, zal dus het systeem eenen arbeid verrichten:

$$- 2RT + RT = - RT \quad (4)$$

Ten slotte brengen wij het grammolecuul BC van den evenwichtsdruk  $p'_{BC}$  op den einddruk  $p_{BC}$ . De door het systeem verrichte arbeid is hierbij:

$$- RT \log \frac{p_{BC}}{p'_{BC}} \quad (5)$$

Samenvattend krijgen we uit (3), (4) en (5):

$$A^* = RT \log \frac{p_B}{p'_B} + RT \log \frac{p_C}{p'_C} - RT - RT \log \frac{p_{BC}}{p'_{BC}} \quad (6)$$

$$A^* = RT \log \frac{p_B p_C}{p_{BC}} - RT - RT \log K_p$$

$$\text{als } K_p = \frac{p'_B p'_C}{p'_{BC}}$$

Dus is het verschil in thermodynamischen potentiaal:

$$A' = A^* + RT = RT \log \frac{p_B p_C}{p_{BC}} - RT \log K_p \quad (7)$$

Differentiërend:

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_{p_B p_C p_{BC}} = R \log \frac{p_B p_C}{p_{BC}} - R \log K_p - RT \frac{d \log K_p}{dT}$$

Substitueerend in:  $A' - U' = T \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_{p_B p_C p_{BC}}$  krijgen we de

bekende formule:  $\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{U'}{RT^2}$  waarin  $U'$  de warmtefunctie

is d. i. de warmteontwikkeling bij constanten druk.

Formule (6) stelt den maximalen arbeid voor die door het systeem verricht wordt, als een mol B van druk  $p_B$  en een mol C van druk  $p_C$  zich omzetten tot een mol BC van druk  $p_{BC}$ . Men kan aan deze formule nog een iets anderen vorm geven door inplaats van drukken concentratie's in te voeren.

Substitueeren we namelijk in (6):

$$p = cRT,$$

dan is:

$$A^* = RT \log \frac{c_B c_C}{c_{BC}} - RT - RT \log K_c, \text{ als } K_c = \frac{c'_B c'_C}{c'_{BC}}$$

Onderstellen we nu, dat de begin- en eindconcentratie's alle gelijk 1 zijn:

$$c_B = c_C = c_{BC} = 1$$

dan vinden we:

$$A^0 = -RT - RT \log K_c.$$

Als men bedenkt, dat  $v = \frac{1}{c}$  en dus:

$$v_B = v_C = v_{BC} = 1,$$

dan is  $A^0$  de maximale arbeid die verricht wordt als een mol B van volumen 1 zich met een mol C van volumen 1 omzet tot een mol BC van volumen 1. Na de reactie is het volumen dus de helft van wat het voor de reactie was.

Nu is de affiniteit gedefiniëerd door den maximalen arbeid die door het systeem verricht wordt, indien de begin- en eindconcentratie's 1 zijn, doch wordt hierbij afgezien van den arbeid die in formule (4) berekend werd. Zoo vinden we voor de affiniteit der beschouwde reactie

$$-RT \log K_c.$$

Dit is de uitdrukking die wij op pag. 3 reeds bespraken.

### De energie-kromme.

We willen nu terugkomen op formule (1) en (2) van pag. 3 en 4 en wel in verband met reactie's in gecondenseerde systemen. Daar, indien men zulke reactie's onder constanten druk laat verloop, de correctie voor den uitwendigen arbeid zeer klein is, mag men hier bij benadering stellen:

$$A' = A; U' = U; \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{v_1 v_2} = \left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_{p_1 p_2} = \frac{dA}{dT},$$

zoodat men krijgt:

$$A - U = T \frac{dA}{dT}.$$

Wij willen echter eerst spreken over de kromme die  $U$  in afhankelijkheid van de temperatuur voorstelt. Deze kromme is bepaald door eene waarde van  $U$  voor ééne temperatuur benevens de specifieke warmten van alle reageerende stoffen binnen het temperatuurinterval, waarbinnen men  $U$  wenscht te kennen. Geven we de verdwijnende stoffen door een index 1, de ontstane stoffen door een index 2 aan, dan is

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma c_1 - \Sigma c_2$$

en als  $U_0$  het energieverval bij het absolute nulpunt is:

$$U_T = U_0 + \int_0^T (\Sigma c_1 - \Sigma c_2) dT.$$

Gaan we nu uit van de eindigheid van  $\frac{dA}{dT}$  bij het absolute nulpunt, dan is het gemakkelijk in te zien, dat  $\frac{dU}{dT}$  voor  $T=0$  nul moet zijn. Immers voor  $T=0$  is volgens de differentiaalvergelijking, daar  $A_0 = U_0$ :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A_0 - U_0}{T} = \frac{0}{0} \text{ en dus onbepaald.}$$

In zoo'n geval vormt men het quotiënt van de differentiaal-quotiënten van teller en noemer:

$$\lim_{T=0} \frac{dA}{dT} = \left( \frac{\frac{d(A-U)}{dT}}{1} \right)_{T=0} = \left( \frac{dA}{dT} - \frac{dU}{dT} \right)_{T=0}.$$

Hieruit volgt dus:

$$\Sigma c_1 - \Sigma c_2 = \frac{dU}{dT} = 0 \text{ voor } T = 0.$$

Hetzelfde volgt ook uit de theoriën van Einstein, Debye, e. a. over het verloop der soortelijke warmte van vaste stoffen bij lage temperaturen, welke theoriën vooral door de onderzoekingen van Nernst en zijne leerlingen experimenteelen grond hebben gekregen.

De U-kromme loopt dus voor  $T=0$  evenwijdig aan de T-as.

### Integratie der differentiaal-vergelijking.

#### Formuleering van het Nernst-theorema.

We willen nu de differentiaalvergelijking  $A - U = T \frac{dA}{dT}$  oplossen. Men ziet, dat  $\frac{1}{T^2}$  een integreerende factor is, dus

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{A}{T} \right) = - \frac{U}{T^2}$$

$$\frac{A}{T} = - \int \frac{U}{T^2} dT + C$$

Nu is

$$U = U_0 + \int_0^T c dT$$

$$\text{als } c = \Sigma c_1 - \Sigma c_2 = \frac{dU}{dT}$$

Substitueeren we deze waarde voor U, dan is

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{\int_0^T c dT}{T^2} dT + CT \quad (1)$$

Wij mogen hier zonder bezwaar nul als onderste grens nemen, daar  $\int_0^T c dT$  nul wordt als  $T^4$ .

Men kan A nog eenen anderen vorm geven door den integraal partiëel te integreeren:

$$A = U - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU}{dT} dT + CT \quad (2)$$

Physisch beteekent dit: Kent men  $U$  voor ééne temperatuur en  $\frac{dU}{dT}$  tusschen 0 en  $T$  d. w. z. kent men het verloop der  $U$ -kromme en kent men  $A$  voor slechts ééne temperatuur, dan is daarmede de waarde der integratieconstante vastgelegd en kent men  $A$  voor alle temperaturen tusschen 0 en  $T$ . Men moet dus behalve calorische metingen ook nog bij ééne temperatuur  $A$  meten (pag. 2) om uit den bundel  $A$ -krommen die aan de differentiaal-vergelijking voldoen de juiste uit te kunnen kiezen. In fig. II is behalve de  $U$ -kromme een aantal  $A$ -krommen geteekend die alle aan de differentiaal-vergelijking voldoen.

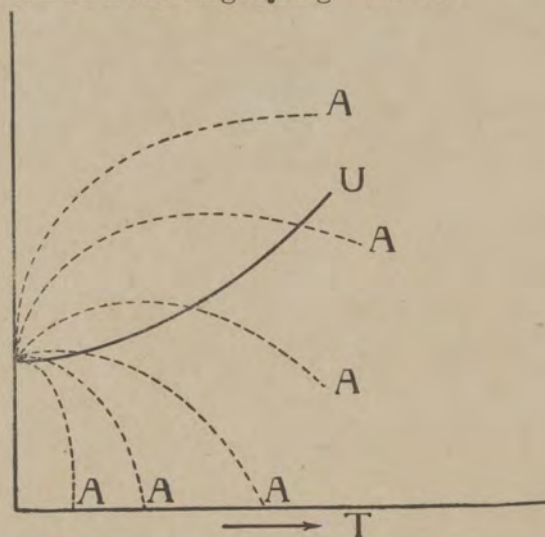


Fig. II

Nu is weliswaar voor ééne temperatuur  $A$  bekend en wel voor  $T=0$ . Stelt men namelijk in vergelijking (1) of (2)  $T=0$ , dan wordt

$$A_0 = U_0$$

en wel voor elke waarde van  $C$ .

Voor elke  $A$ -kromme die aan de differentiaal-vergelijking voldoet is nu blijkbaar  $A_0 = U_0$  en dus komen we hiermede niet verder.



Het probleem\* dat Nernst zich stelde was eene bepaalde A-kromme uit te kiezen en zoo de thermodynamisch onbepaalde constante C vast te leggen. Nu kan men zich gemakkelijk door differentiatie van vergelijking (1) of (2) overtuigen, dat

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{T=0} = C.$$

Het warmtetheorema van Nernst<sup>1)</sup> stelt nu

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

voor elke gecondenseerde reactie die in het absolute nulpunt verloopt. Het warmtetheorema verlangt dus, dat de A-kromme in het absolute nulpunt evenwijdig aan de T-as loopt; verder moeten daar  $A_0 = U_0$  en  $\frac{dU}{dT} = 0$  voor  $T = 0$  de A- en U-kromme elkaar in het absolute nulpunt aanraken (zie bijv. fig. V pag. 22).

De vergelijkingen (1) en (2) op pag. 9 worden nu:

$$A = U_0 - T \int_0^T \frac{c}{T^2} dT \quad (3)$$

en

$$A = U - T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU}{dT} dT. \quad (4)$$

Nernst schrijft:  $A = -T \int \frac{U}{T^2} dT$

$U_0$  is nu in (3) onder den integraal getrokken en daar dit eene constante grootheid is, zou voor een ondersten grens nul de integraal divergeeren. Hoewel een aldus gevormde integraal mathematisch geen beteekenis heeft, zijn de uitkomsten die Nernst ermede verkrijgt juist; de schrijfwijze is alleen weinig fraai en daar in den vorm (3) of (4) dit bezwaar niet voorhanden is, zullen wij steeds een dezer beide formules gebruiken.

Nernst heeft bij de opstelling van zijn theorema ongetwijfeld gedacht aan de hypothese van Thomsen en Berthelot. Thomsen vergeleek in zijne 'Beiträge zu einem thermochemischen System' de warmteontwikkeling van een chemisch proces

<sup>1)</sup> Nachr. d. Königl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math. phys. Kl. 1906. Sitz. Ber. d. Preuss. Akad. d. Wiss. Berlin 1906.

met de kinetische energie van een vallenden steen en besloot „in der Wärmeentwicklung haben wir ein Mass für die bei der Wirkung entwickelte chemische Kraft“.

Al is een chemisch proces bij eindige temperaturen geen gravitatiewerking, een kern van waarheid was in deze hypothese voorhanden en Nernst heeft met genialen blik niet alleen deze kern begrepen, doch vooral ook de algemeene geldigheid van het principe naar voren gebracht.

Ook door Haber e. a. was, echter zuiver empirisch, opgemerkt, dat voor lage temperaturen  $A = U$  benaderd gold.

Berekenen we als voorbeeld  $A$  voor eene reactie, waarvoor in eerste benadering de  $T^3$ -wet van Debye geldt.

Zij  $c = BT^3$  waarin  $B$  een constante is, dan is

$$U = U_0 + \int_0^T BT^3 dT = U_0 + \frac{1}{4} BT^4.$$

Substitueeren we dit in vergelijking (4):

$$A = U - T \int_0^T BT^2 dT = U_0 + \frac{1}{4} BT^4 - \frac{1}{3} BT^4.$$

$$A = U_0 - \frac{1}{12} BT^4.$$

Is dus de reactiewarmte voor eene bepaalde temperatuur bekend en kennen we  $B$ , dan is de maximale arbeid te berekenen.

We kunnen het Nernst-theorema nog iets anders formuleeren, als we bedenken, dat

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = -S \quad \text{en dus voor eene chemische reactie:}$$

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p = -(S_1 - S_2)$$

Daar nu voor eene reactie in een gecondenseerd systeem voor  $T = 0$ :

$$\left(\frac{\partial A'}{\partial T}\right)_p = 0 \quad \text{zal eveneens:}$$

$$S_1 = S_2$$

<sup>1)</sup> Planck, Thermodynamik pag. 273 (1921).

D. w. z. De overgang van een chemisch element of verbinding in eenen anderen aggregaatstoestand geschiedt bij het absolute nulpunt zonder entropieverandering.

Door Planck<sup>1)</sup> is eene uitbreiding aan het theorema gegeven, toen hij onderstelde

$$S_1 = S_2 = 0$$

Hiermede is dus voor elke stof, stabiel of metastabiel, de entropie in het absolute nulpunt vastgelegd en kan men dus voor iederen toestand die uit dien bij het absolute nulpunt op omkeerbare wijze ontstaan kan de entropie berekenen, indien men slechts over de benoodigde calorische gegevens beschikt. Stelt men dus bijv. de entropie van rhombische zwavel bij  $T=0$  nul, dan kan men met behulp van specifieke warmten, overgangswarmten, smeltwarmte en verdampingswarmte, de entropie van elken aggregaatstoestand, stabiel of metastabiel, bij elke temperatuur en elken druk berekenen. Het Nernst-theorema verlangt dan, dat voor  $T=0$  de entropie van alle vaste modificatie's en van de vloeibare zwavel aan elkaar gelijk en dus nul is. Later heeft Nernst het theorema nog uitgebreid op den gasvormigen toestand. Volgens deze hypothese moet dan ook de entropie van gasvormige zwavel bij  $T=0$  gelijk zijn aan de entropie der andere aggregaatstoestanden en dus eveneens nul zijn.

Daar het Nernst-theorema voor elk proces in het absolute nulpunt  $\frac{dA}{dt} = S_2 - S_1 = 0$  stelt, geldt dit ook voor veranderingen in den druk. Voor elk lichaam is dus bij  $T=0$ :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T=0} = 0$$

d. w. z. de entropie van elk element of chemische verbinding is bij het absolute nulpunt onafhankelijk van den druk. Nu is volgens eene bekende betrekking der thermodynamica

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = 0$$

of daar  $v$  in het absolute nulpunt eindig is:

De thermische uitzettingscoëfficiënt  $\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$  van elk element of chemische verbinding bij het absolute nulpunt is nul.

Evenzoo kan men inzien, dat voor  $T = 0$  de entropie van het volumen onafhankelijk zijn moet, waaruit volgt:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

De spanningscoëfficiënt bij constant volumen in het absolute nulpunt is nul.

Wij willen nog opmerken, dat uit het theorema van Nernst volgens Planck eveneens het nul-worden der specifieke warmte van vaste stoffen bij het absolute nulpunt volgt. Immers verwarmen we eene stof van 0 tot  $T$ , dan is de entropietoename

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT,$$

als  $c_p$  de specifieke warmte bij constanten druk is. Opdat nu de integraal voor den ondersten grens niet divergeert en de entropie niet oneindig wordt, is het noodig dat  $c_p$  in het absolute nulpunt minstens van de eerste orde nul wordt, in overeenstemming met de theorie van Debye.

Omgekeerd kan men thermodynamisch uit het verdwijnen der specifieke warmte in het absolute nulpunt het Nernst-theorema niet afleiden, hoewel door Nernst, Polanyi e. a. daartoe pogingen zijn aangewend. Op het bewijs, dat Nernst zelf langs dezen weg tracht te geven, komen wij later terug.

### Bewijs van het theorema.

Om het Nernst-theorema te bewijzen zijn nieuwe onderstellingen noodig. De benoemde hypothese die wel de derde hoofdwet der thermodynamica genoemd wordt, luidt: „Het is niet mogelijk eene machine te construeeren, met behulp waarvan een lichaam tot het absolute nulpunt kan worden afgekoeld.“

Uitgaande van deze stelling hebben Lorentz<sup>1)</sup> en Einstein<sup>2)</sup> het theorema kunnen bewijzen. Wij willen het bewijs hier kort weergeven.

<sup>1)</sup> Lorentz, Chem. Weekbl. **10**. 621 (1913).

<sup>2)</sup> Einstein, 2<sup>e</sup> Solvay-Congres (1913), Rapports (1921) p. 295.

Beschouwt men een willekeurig chemisch gedefiniëerd systeem en laat men dit een of andere verandering ondergaan, dan zal in het algemeen deze verandering met een warmteeffect gepaard gaan. Deze verandering kan men zich zoo algemeen mogelijk denken, ze kan bestaan in eene chemische omzetting, doch ook in eene verandering van den uitwendigen druk enz., we onderstellen slechts, dat er een warmteeffect plaats heeft. Om de gedachten te bepalen, willen we hier aan eene chemische omzetting denken. Indien nu het warmteeffect per mol  $Q$  is, zal, als we den druk constant houden en de toestand bepaald wordt door de temperatuur en den omzettingsgraad,

$$dQ = c dT + Q dm.$$

Trachten we nu met eene adiabatistische verandering het absolute nulpunt te bereiken, dan is voor deze

$$dm = -\frac{c}{Q} dT.$$

$$\frac{dT}{dm} = -\frac{Q}{c} = \frac{dA}{c} T = \frac{dS}{dm} \frac{T}{c}.$$

Beschouwen we eene reactie die met eene warmteabsorptie gepaard gaat, dan zal  $\frac{dT}{dm}$  negatief zijn (bijv. rhombische zwavel in monokline overgaande). Blijft  $\frac{dT}{dm}$  eindig en behoudt het zijn teeken, dan moet ten slotte de kromme de  $m$ -as snijden, dan kan men dus  $T = 0$  bereiken. Alleen als  $\frac{dT}{dm}$  nul wordt, is dit niet mogelijk. Uit de onbereikbaarheid van  $T = 0$  volgt dus in het absolute nulpunt  $\frac{dT}{dm} = 0$ . Bleef  $c$  eindig, dan zou ook zonder dat  $\frac{dT}{dm}$  nul worden. We weten echter, dat  $c$  nul wordt als  $T^3$ ; hieruit volgt dus, dat  $\frac{dS}{dm}$  minstens als  $T^3$  moet verdwijnen, waarmee het Nernst-theorema bewezen is.

Voor eene drukverandering kan men het bewijs op analoge wijze leveren.

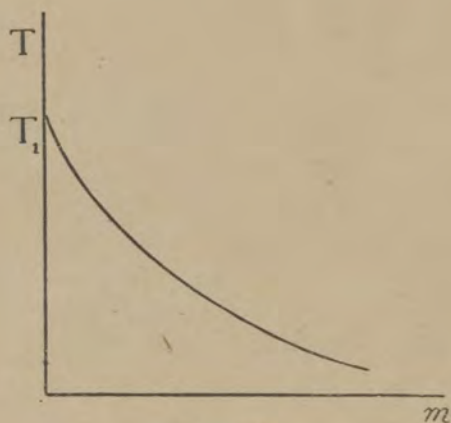


Fig. III

### Beschouwing van Nernst.

Nernst<sup>1)</sup> meent, dat het principe der onbereikbaarheid van het absolute nulpunt bewijsbaar is en uit de tweede hoofdwet volgt. Hij laat daartoe een lichaam een kringproces doorloopen, bestaande uit twee isothermen en twee adiabaten. De isothermen liggen bij  $T = 0$  en  $T = \Delta T$ , welke laatste temperatuur eindig is, doch zoo laag als men wil. Nu kan bij het absolute nulpunt geen warmte opgenomen of afgegeven worden. Dit volgt uit de betrekking

$$F - E = T \frac{dF}{dT}$$

daar voor  $T = 0$ ,  $F = E$ .

Evenmin wordt warmte opgenomen of afgegeven langs de adiabaten. Laat men nu het kringproces zoo verloopen, dat bij de temperatuur  $\Delta T$  door het lichaam eene zekere hoeveelheid warmte  $Q$  opgenomen wordt, dan zal, daar in het geheel geen warmte afgegeven wordt,  $Q$  geheel in mechanischen arbeid worden omgezet. Nernst beweert, dat dit strijdt tegen de tweede hoofdwet, dat dus een kringproces tusschen de temperaturen  $0$  en  $\Delta T$  niet mogelijk is en dat wel, omdat de temperatuur  $T = 0$  niet bereikt kan worden.

Werkelijk wordt in bovenbeschreven kringproces eene zekere hoeveelheid warmte totaal in mechanischen arbeid omgezet. Het

<sup>1)</sup> Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes 1918. p. 73. 195.

is echter niet noodig hierin eene afwijking van de tweede hoofdwet te zien. De tweede hoofdwet zegt, dat voor een kringproces dat reversibel verloopt  $\sum \frac{Q}{T} = 0$ . Hieruit kan men dan voor eindige temperaturen concludeeren, dat het niet mogelijk is, warmte geheel in mechanischen arbeid om te zetten; voor het absolute nulpunt geldt deze gevolgtrekking blijkbaar niet.

De gegeven bewijsvoering van Nernst is derhalve niet juist. Het warmte-theorema laat zich, hoewel ook van andere zijde <sup>1)</sup> pogingen daartoe zijn aangewend, uit de klassieke thermodynamica en het feit, dat de specifieke warmte voor  $T = 0$  nul wordt niet afleiden; het brengt een nieuw moment in de thermodynamica en zoo wordt dikwijls het principe, dat het absolute nulpunt met eindige middelen niet bereikbaar is, principe, waarop het theorema direct is terug te voeren, de derde hoofdwet der thermodynamica genoemd. Het is duidelijk, dat eene dergelijke benaming geen zin zou hebben, indien het principe uit de tweede hoofdwet volgde.

De hierboven gegeven bewijsvoering is door Nernst vroeger in ietwat gewijzigden vorm geleverd. Hij liet toen bij  $T = 0$  het warmtereservoir weg: bij die temperatuur werd toch geen warmte opgenomen of afgegeven en dus was ook het warmtereservoir ontbeerlijk. Op deze wijze zou de warmte uit een warmtereservoir van eindige temperatuur totaal in arbeid kunnen worden omgezet, hetgeen echter evenmin met het principe van Carnot in strijd is. Einstein <sup>2)</sup> heeft hiertegen opgemerkt, dat, al kon men het absolute nulpunt bereiken, het niet mogelijk zou blijken eene verandering in het systeem aan te brengen, zonder dat niet practisch afwijkingen van de temperatuur  $T = 0$  zouden voorkomen. De kleinste afwijking van  $T = 0$  echter zou tot gevolg hebben, dat het systeem den adiabaat van het punt, waarin het zich bevond, zou gaan volgen en niet den isotherm  $T = 0$ .

---

<sup>1)</sup> Polanyi, Verh. d. D. phys. Ges. **16**. 333 (1914); **17**. 350 (1915).

<sup>2)</sup> Einstein, 20 Solvay-Congres (1913) Rapports (1921) p. 295.

## Hoofdstuk II

### Toepassingen van het theorema op gecondenseerde systemen.

We willen nu eenige toepassingen van het Nernst-theorema bespreken en aan de hand daarvan beoordeelen, in hoeverre het als gelukt mag beschouwd worden, het theorema experimenteel te bewijzen.

Het stelsel  $S_{rh.} \rightleftharpoons S_{mon.}$

Het directe bewijs, dat  $\frac{dA}{dT}$  nul wordt in het absolute nulpunt, kan men natuurlijk niet leveren; we moeten ons dus met indirecte bewijzen tevreden stellen. We zullen daartoe om te beginnen ons bepalen tot reactie's in gecondenseerde systemen en kiezen vooreerst de allotrope omzetting van rhombische in monokline zwavel. Daar we ons willen voorstellen, dat de reactie onder atmosferischen druk verloopt, gebruiken we de formule:

$$A' - U' = T \left( \frac{\partial A'}{\partial T} \right)_p.$$

of in geïntegreerden vorm:

$$A' = U' - T \int_0^T \frac{dU'}{dT} \frac{dT}{T}.$$

Om  $A'$  te kunnen berekenen voor eene bepaalde temperatuur, moeten we dus kennen de warmtefunctie d. i. de reactiewarmte bij constanten druk en de warmtecapaciteit  $\frac{dU'}{dT}$  bij constanten druk d. i. het verschil der specifieke warmten bij constanten druk van rhombische en monokline zwavel en wel van 0 tot  $T$ . Deze laatsten zijn door Nernst, Koref, Wigand en Regnault gemeten en in de volgende tabel samengesteld.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Nernst, *Wärmesatz* 1918, p. 87; *Theoretische Chemie* 1921, p. 786.



Tabel I

T	$c_{p \text{ mon.}}$	$c_{p \text{ rh.}}$	Waarnemer
83	0.0854	0.0843	Nernst
93	0.0925	0.0915	Nernst
138	0.1185	0.1131	Koref
198	0.1529	0.1473	Nernst
235	0.1612	0.1537	Koref
290	0.1774	0.1720	Wigand
293	0.1794	0.1705	Koref
299	0.1809	0.1727	Wigand
329	0.1844	0.1764	Regnault

Tabel II

T	$c_{p \text{ mon.}} - c_{p \text{ rh.}} = \frac{dU'}{dT}$
83	0.0854 — 0.0843 = 0.0011
93	0.0925 — 0.0915 = 0.0010
138	0.1202 — 0.1182 = 0.0020
198	0.1498 — 0.1445 = 0.0053
235	0.1632 — 0.1564 = 0.0068
290	0.1786 — 0.1707 = 0.0079
293	0.1793 — 0.1713 = 0.0080
299	0.1807 — 0.1726 = 0.0081
329	0.1865 — 0.1782 = 0.0083

Wij hebben nu deze waarden van  $c_p$  uitgezet (tabel I), er zoo goed mogelijk krommen door getrokken (fig. IV) en de zoo gemeten verschillen  $c_{p \text{ mon.}} - c_{p \text{ rh.}}$  opnieuw uitgezet (tabel II). Graphische integratie leverde dan de waarde van  $U'$  voor elke verlangde temperatuur, als we slechts  $U'$  voor ééne temperatuur kenden. Nu werd de overgangswarmte van zwavel door Brönsted<sup>1)</sup> en Tammann<sup>2)</sup> bepaald:

<sup>1)</sup> Brönsted, ZS. f. phys. Chemie 55. 371 (1906).

Wij wijzen er op, dat de bepaling der overgangswarmte plaats had onder atmosferischen druk en dus bij  $T = 273$  de beide modificatie's niet in evenwicht waren. Eenen reversibelen overgang zou men zich kunnen denken via den evenwichtsdruk of door isotherme verdamping.

<sup>2)</sup> Nernst, Theoretische Chemie. 1921, p. 711.

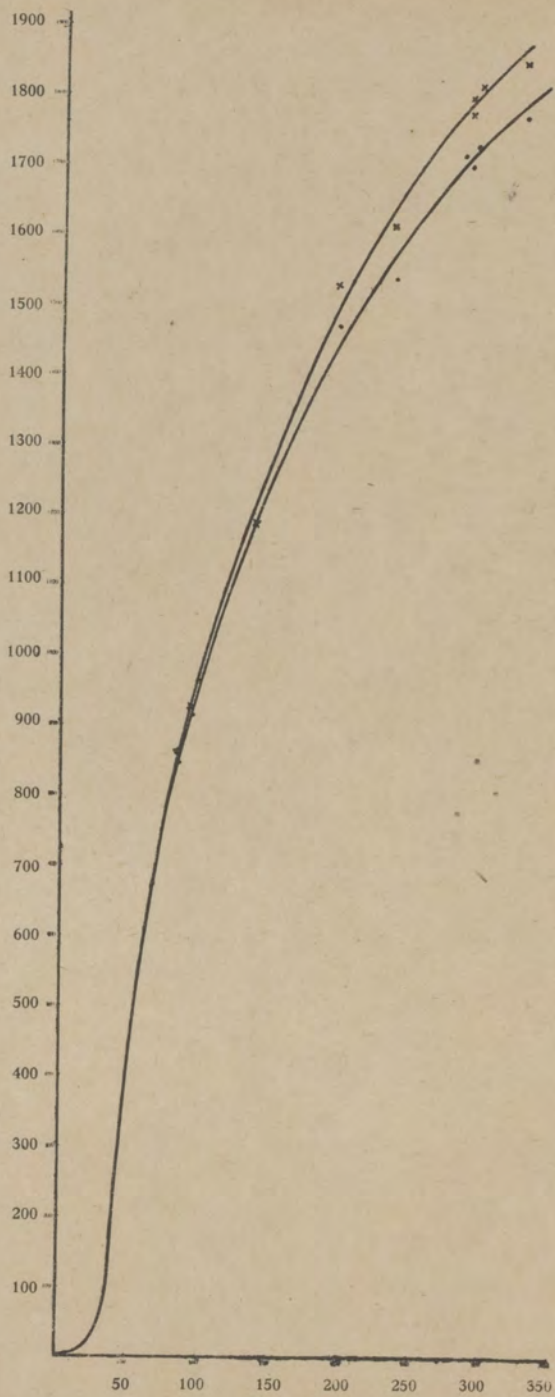


Fig. IV

T	U'	Waarnemer
273	2.40	Brönsted
368	3.19	Tammann

Daar de bepalingen der specifieke warmten slechts tot  $T = 329$  loopen, zullen we de meting van Brönsted gebruiken.

Het bleek graphisch, dat

$$\int_0^{273} (c_{p \text{ mon.}} - c_{p \text{ rh.}}) dT = 0.79 \text{ cal.}$$

Voor  $T = 0$  is dus  $U'_0 = 2.40 - 0.79 = 1.61^3)$ , dus ook  $A'_0 = 1.61$ .

De U-kromme is nu bepaald tot  $T = 329$ . We kunnen ze echter extrapoleren, tot ze bij  $T = 368$  door de meting van Tammann gaat. Deze extrapolatie is vrij nauwkeurig te doen.

Zooals men uit tabel II die  $\frac{dU'}{dT}$  uit de glad gemaakte krommen

aangeeft, ziet, is bij hoogere temperaturen  $\frac{dU'}{dT}$  bijna onafhan-

kelijk van de temperatuur geworden. Rekenen we de gemiddelde specifieke warmte uit tusschen  $T = 273$  en  $T = 368$ , dan vinden

we  $\frac{0.79}{95} = 0.0083$ , hetgeen in goede overeenstemming is met de

waarden in bovenstaande tabel. We zullen nu voor  $T = 368$

stellen  $\frac{dU'}{dT} = 0.0085$ . Aldus kennen we de waarde von U' tusschen

$0^\circ$  en  $368^\circ$ .

We berekenen nu uit de waarden van  $\frac{dU'}{dT}$  die van  $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$ , zetten deze grootheid uit als functie der temperatuur en integreeren graphisch.

<sup>3)</sup> Nernst, Wärmesatz p. 87 vindt  $U_0 = 1.34$  cal.

We merken nog op, dat  $U_0$  de arbeid is die voor den overgang noodig is. Déze behoeft bij het absolute nulpunt natuurlijk niet nul te worden. Het Nernst-theorema verlangt alleen, dat het energieverkil tusschen beide modificatie's uitsluitend een verschil tusschen hunne potentiële energie is.

In intervallen van  $50^{\circ}$  laten we de waarden van

$$\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}, \quad T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU'}{dT} dT \quad \text{en } U' \quad \text{volgen:}$$

T	$\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$	$T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU'}{dT} dT$	$U'$
100	0.0000120	0.060	1.64
150	0.0000166	0.187	1.73
200	0.0000264	0.472	1.92
250	0.0000280	0.936	2.23
300	0.0000270	1.54	2.61
350	0.0000250	2.25	3.03
368	0.0000212	2.51	3.19

Met behulp van deze gegevens is men in staat de  $U'$ - en  $A'$ -kromme te construeeren (Fig. V).



Fig. V

Dat de  $A'$ -kromme aan de differentiaalvergelijking  $A' - U' = T \frac{dA'}{dT}$  voldoet, kan men door de volgende constructie inzien. Trek uit een punt  $P$  der  $U'$ -kromme een lijn evenwijdig aan de  $T$ -as, laat deze lijn den ordinaat in  $Q$  snijden. Wanneer men nu in het punt  $R$  der  $A'$ -kromme dat behoort bij  $P$  en er dus loodrecht onder ligt, een raaklijn aan de  $A'$ -kromme trekt, zal deze raaklijn door  $Q$  moeten gaan. Dit komt in het algemeen vrij goed uit.

We kunnen nu op twee manieren de juistheid van het Nernst-theorema controleeren. Vooreerst zal n. l. de A'-kromme moeten loopen door de experimenteel uit oplosbaarheidsbepalingen der beide modificaties door Brönsted<sup>1)</sup> bepaalde A'-waarden (in fig. V door vier punten aangegeven); ten tweede zal in het overgangspunt de thermodynamische potentiaal van beide modificaties gelijk moeten zijn d. w. z. voor  $T = 368.5$  zal  $A' = 0$  moeten zijn.

In onderstaande tabel volgen de experimenteele en berekende waarden voor A'.

T	A' exp.	A' ber.
273	0.72	1.20
288.5	0.64	1.12
291.6	0.63	1.10
298.3	0.57	1.07

Verder ziet men, dat voor  $T = 368.5$  A' nog niet nul is, maar de waarde 0.68 heeft. Extrapoleert men de A'-kromme zoo goed mogelijk, dan kan men zich denken, dat A' nul zal worden tusschen  $T = 430^{\circ}$  en  $460^{\circ}$ . Omdat voor het overgangs-

punt  $A' = 0$ , moet daar ook  $U' = T \int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU'}{dT} dT$  zijn. Nemen we

aan dat voor  $T = 368.5$  de bepaling voor  $U'$  juist is en alleen de integraal schuld is aan het gebrek aan overeenstemming. Voor  $T = 368.5$  is  $U' = 3.19$ , de integraal  $U' - A' = 2.51$ . De fout in den integraal is dus ongeveer 20%. Dit is dus ook de fout in  $\frac{dU'}{dT}$ . Daar nu  $\frac{dU'}{dT}$  1—5% bedraagt van de gemeten specifieke warmten, kan men dus zeker veronderstellen, dat de afwijking die het Nernst-theorema vertoont te wijten is aan onnauwkeurigheid in de bepalingen der specifieke warmten der beide zwavel-modificatie's.

Nernst vindt loc. cit. als overgangstemperatuur  $T = 369.5$ , dus slechts één graad te hoog. Hij bereikt dit resultaat door de waarden voor  $\frac{dU'}{dT}$  van pag. 19 door eene reeksontwikkeling voor

<sup>1)</sup> Brönsted, loc. cit.

te stellen, waarvan de termen van hooger dan de tweede orde te verwaarloozen zouden zijn.

$$U' = 1.57 + 1.15 \cdot 10^{-5} T^2.$$

De warmtecapaciteit zou dan linear van de temperatuur afhankelijk zijn. Dit nu is in het algemeen onjuist. Voor lage temperaturen is de warmtecapaciteit evenredig met  $T^3$ . Wil men dus eene reeksontwikkeling zoeken, dan moet deze beginnen:

$$U' = A + BT^4 + \dots$$

Dat de reeksontwikkeling van Nernst ook in dit byzondere geval onjuist is, is voldoende aangetoond door Kruyt<sup>1)</sup> die liet zien, dat de helling der rechte lijn die  $\frac{dU'}{dT}$  weergeeft, binnen vrij wijde grenzen genomen kan worden, zooals men dat graag wil; dat al naarmate men b.v. aan de data der specifieke warmten van Koref meer of minder waarde toekent, men overgangstemperaturen vindt die 87° resp. 33° beneden het overgangspunt liggen. Er is dus ook eene helling der lijn die met de overgangstemperatuur  $T = 368.5$  overeenkomt. Zie vooral de zeer illustratieve figuur 3 op pag. 739 van Kruyt's verhandeling. Kruyt meent, dat de bepalingen van Koref het meest betrouwbaar zijn. Uit de kromme der specifieke warmten moet men echter concludeeren, dat Koref's waarden te laag zijn; zeker is het verschil der specifieke warmten bij  $T = 138$  veel te groot. Wil men de krommen zoo goed mogelijk trekken door de bepalingen van Koref, dan zou men in de bepaling van Nernst voor  $T = 198^\circ$  fouten van ongeveer 5% moeten aannemen, hetgeen wel zeer veel is. De bepaling van Wigand is niet zoo foutief, als ze lijkt, indien men let op de specifieke warmten en niet op hun verschil. Het zou wenschelijk zijn, dat de specifieke warmten tusschen  $T = 100$  en 250 nog eens nauwkeurig bepaald werden.

Het schijnt niet vrij van bedenking met de experimenteel waargenomen verschillen de kromme voor  $\frac{dU'}{dT}$  te construeeren, zooals Nernst doet. De kromme in zijn 'Wärmesatz' pag. 90 kan niet een zoo wonderlijk verloop hebben. Tusschen  $T = 83$  en 329 zijn de verschillen der specifieke warmten van 1—5% der specifieke warmten zelf. Eene kleine fout in de laatste kan dus

<sup>1)</sup> Z. f. physik. Chemie 81, 738 (1911).

eene enorme fout in de eerste geven, zoodat het geboden lijkt, uit het geheele materiaal de meest waarschijnlijke krommen der specifieke warmten te construeeren en eerst hieruit de verschillen te bepalen.

Resumeerend kunnen we dus zeggen, dat de allotropie der zwavel niet tegen het Nernst-theorema pleit, daar de fout in het berekende overgangspunt zeker binnen de experimenteele fouten in de bepalingen der specifieke warmten ligt. De berekening mag voor het Nernst-theorema niet onbevredigend genoemd worden.

### Het stelsel $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

De bepalingen die gedaan zijn over de specifieke warmten der reageerende bestanddeelen zijn van Koref<sup>1)</sup> en Schottky<sup>2)</sup> eenerzijds, van Nernst en Schwes anderzijds. Door Koref en Schottky wordt de specifieke warmte der reactie opgegeven als het verschil der specifieke warmten van ijs en het kristalwater. Specifieke warmten van  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  op zich zelf worden niet vermeld. Nauwkeurig lijken deze bepalingen niet, daar tijdens de meting de temperatuur vrij aanzienlijk veranderde en men dus resultaten verkrijgt die over een zeker temperatuurgebied gemiddeld zijn.

	Temperatuur tusschen	spec. warmte per gram	Moleculaire warmte
$\text{Cu SO}_4 :$	$0^\circ$ en $-77^\circ.4$	0.1311	} 21.04
	$0^\circ$ en $-76^\circ.8$	0.1294	
	$-188.7^\circ$ en $-80.4^\circ$	0.0883	} 14.26
	$-188^\circ.7$ en $-79^\circ.9$	0.0882	
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} :$	$0^\circ$ en $-77^\circ.4$	0.1537	} 27.57
	$0^\circ$ en $-76^\circ.6$	0.1533	
	$-189^\circ.2$ en $79^\circ.8$	0.1022	} 18.43
	$-188^\circ.7$ en $-79^\circ.6$	0.1030	

<sup>1)</sup> Sitz.-Ber. Berl. Akad. pag. 258 (1910).

<sup>2)</sup> Koref en Schottky, Zeitschr. f. phys. Chemie 64. 615 (1908).

Siggel<sup>1)</sup> gebruikt nu de gemiddelde temperatuur als de temperatuur, waarvoor de gemeten specifieke warmten zouden gelden en vindt voor het verschil in molecuulairwarmte van  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  en  $\text{CuSO}_4$  4.16 resp. 6.50 terwijl wij berekenen  $18.43 - 14.26 = 4.17$  en  $27.57 - 21.04 = 6.53$ , dus blijkbaar ongeveer dezelfde uitkomst. Siggel vindt nu voor het verschil in molecuulairwarmte van water en kristalwater:

T	$\frac{dU'}{dT}$	
138	$4.85 - 4.16 = 0.69$	Koref
234	$7.76 - 6.50 = 1.26$	Koref
258	$9.23 - 6.75 = 2.48$	Koref-Schottky

Siggel vermeldt wel niet, dat hij de gemiddelde temperatuur neemt, maar onze berekening toont aan, dat hij dit doet.

Verder zijn er niet-gepubliceerde bepalingen van Nernst en Schwers die volgens mededeeling van Siggel de specifieke warmten van kristalwater geven, welke waarden, gecombineerd met de specifieke warmten van ijs door Nernst<sup>2)</sup> bepaald, de specifieke warmte der reactie leveren. Door de punten welke deze specifieke warmten leveren werd eene kromme getrokken. Meegedeeld worden door Siggel nu uitsluitend de specifieke warmte der reactie in intervallen van  $40^\circ$ , dus interpolatiewaarden. Men moet zich dus hierbij vergenoegen met deze door Siggel gegeven geïnterpoleerde data; werkelijk experimenteële gegevens worden niet medegedeeld. Siggel geeft de waarden voor  $\frac{dU'}{dT}$  door eene vergelijking weer van den vorm:

$$\frac{dU'}{dT} = 0.0053 T + 10^{-29} \cdot T^{12}.$$

Met behulp van deze formule en ééne hydratatiëwarmte wordt  $U'$  uitgerekend en dan met behulp van het Nernst-theorema het met  $U'$  corresponderende verschil in thermodynamischen potentiaal  $A'$ .

Deze berekening schijnt zeer willekeurig. Afgezien van de vraag, of eene reeksontwikkeling van dezen vorm de experimenteële gegevens meer of minder goed weergeeft, moet opge-

<sup>1)</sup> ZS. f. Elektrochemie. **19**. 340 (1913).

<sup>2)</sup> Nernst, Ann. d. Phys. **36**. 395 (1911).



merkt worden, dat er beneden  $T = 60$  K geen gegevens zijn. Hoe de kromme daar loopt is niet te zeggen. Waren de afzonderlijke specifieke warmten der reageerende stoffen gegeven, dan zou men deze allicht met behulp van eene Debije-functie tot het absolute nulpunt kunnen extrapolereen. Met de verschillen der specifieke warmten kan men dit echter niet doen.

Daar de specifieke warmte van ijs door Nernst tot  $T = 20$  gemeten is, zou men nog kunnen probeeren, of deze bij  $T = 60$  reeds evenredig met  $T^3$  is; dan zou de specifieke warmte van het kristalwater wegens de sterkere binding zich stellig ook evenredig met  $T^3$  gedragen en zou men uit de ééne gegeven waarde van het verschil bij  $T = 60$  de waarden tot  $T = 0$  kunnen extrapolereen. Bij ijs geldt echter voor  $T = 60$  de  $T^3$ - wet nog in het geheel niet.

Door deze zoo onvolledige experimenteele gegevens lijkt het moeilijk een oordeel te vellen over de al of niet geldigheid van het Nernst-theorema bij deze reactie. Immers voor de exacte berekening moeten we de formule gebruiken

$$A' - U' = T \frac{dA'}{dT}$$

of geïntegreerd:

$$A' = U' - T \int_0^T \frac{dU'}{dT} \frac{dT}{T}$$

Voor het berekenen van den integraal is noodig de kennis der functie  $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$  en juist voor zeer lage temperaturen kan deze zeer gevoelig zijn voor eene verandering van  $\frac{dU'}{dT}$ . Heeft  $\frac{dU'}{dT}$  tot dicht bij het absolute nulpunt nog waarden van eenige beteekenis, dan kan  $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$  zeer groot worden en dit kan op de waarde van den integraal van veel invloed zijn. Is  $\frac{dU'}{dT}$  reeds op eenigen afstand van het absolute nulpunt dicht tot 0 genaderd, dan zal  $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$  eveneens klein zijn en bij deze lage temperaturen tot de waarde van den integraal niet veel meer bijdragen. Dat

eene zeer groote waarde van  $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$  dicht bij  $T=0$  wel degelijk kan voor komen, moge blijken uit de reactie  $AgJ = Ag + J$ , waar bij  $T=10^{\circ}$   $\frac{1}{T} \frac{dU'}{dT}$  plotseling steil naar boven schiet en juist deze plotselinge stijging tusschen  $0^{\circ}$  en  $10^{\circ}$  vrijwel de helft van den integraal  $\int_0^T \frac{1}{T} \frac{dU'}{dT} dT$  bijdraagt. Bij genoegzaam groote waarden van  $\frac{dU'}{dT}$  dicht bij  $T=0$ , wordt de integraal zoo groot als men wil.

We moeten dus tot de conclusie komen, dat, zolang de specifieke warmten van  $CuSO_4$  en  $CuSO_4 \cdot H_2O$  door Nernst en Schwers niet gepubliceerd zijn, het niet mogelijk is, een oordeel te vellen over de vraag, of de behandelde reactie voor of tegen het Nernst-theorema spreekt. De overeenstemming met het Nernst-theorema die Siggel vindt, is gebaseerd op een lineair verloop der specifieke warmte bij lage temperaturen (dan is de term met  $T^{12}$  practisch nul). Dat dit theoretisch niet vol te houden is, stipten wij reeds aan. Daar Siggel mededeelt, dat Nernst en Schwers de specifieke warmten van het kristalwater tot de kooktemperatuur van waterstof, dus tot  $T=20^{\circ}$  bepaald hebben, zou het wenschelijk zijn, dat deze werden gepubliceerd.

### Het stelsel $AgJ \rightleftharpoons Ag + J$ .

De reactiewarmte is herhaaldelijk bepaald en wel door Thomsen, Fischer, Braune en Koref op thermochemische, door Jones en Hartman, Taylor, Fischer, Gerth op electrochemische wijze. De waarde van Thomsen<sup>1)</sup> (13800 cal.) wijkt sterk af van alle andere waarden, we zullen deze buiten beschouwing laten. De methode van Jones en Hartman<sup>2)</sup> is door Taylor<sup>3)</sup> terecht veroordeeld. De electrochemische metingen van Fischer<sup>4)</sup> en Gerth<sup>5)</sup> schijnen door kleine

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Tabellen.

<sup>2)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. **37**. 752 (1915).

<sup>3)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. **38**. 2295 (1916).

<sup>4)</sup> ZS. f. anorg. Ch. **78**. 41 (1912).

<sup>5)</sup> ZS. f. Elektrochemie **27**. 287 (1921).

systematische fouten gestoord te zijn (de E. M. K. der elementen hang zeer duidelijk af van de concentratie van KJ). De waarden van Jones en Hartman en de electrochemische van Fischer en Gerth zullen we dus ook buiten beschouwing laten. De thermochemische meting van Fischer acht Nernst iets te laag door een tijdens de reactie optredende omzetting van amorph in kristallijn AgJ. Er blijven dus over eene thermochemische waarde van Braune en Koref<sup>1)</sup> (15100) (15188) en eene electrometrische van Taylor (15150). We zullen als gemiddelde nemen 15150 bij  $T = 293$ .

De specifieke warmten van Ag en Ag J zijn nauwkeurig tot  $20^{\circ}$ — $30^{\circ}$  K bekend. Die van J is ook tot lage temperaturen toe gemeten, het laatst door Günther<sup>2)</sup>. Nu heeft echter jodium bij lage temperaturen volgens Günther een overgangspunt; daar de ligging van het overgangspunt niet bekend is, meet men de specifieke warmte over een zeker traject stellig foutief. Hoe groot de fout is, hangt af van de overgangswarmte en van de overgangssnelheid, en van schatten is wel geen sprake. Ondanks dit feit geeft Günther tot  $T = 30^{\circ}$  zeer bepaalde waarden der specifieke warmte aan, alhoewel hij mededeelt, dat „bei ganz tiefen Temperaturen“ de metingen niet reproduceerbaar zijn. Daar de specifieke warmten bij stijgende temperatuur gemeten worden, zullen dus de metingen doorgaans te hoog zijn.

Nernst nu toetst zijn theorema, alsof er geen overgangspunt was en vindt overeenstemming op 0.1 % nauwkeurig tusschen den gemeten en berekenden maximalen arbeid.

Nemen we eens aan, dat de overgangswarmte zeer klein is en de specifieke warmten niet noemenswaard den invloed der overgangswarmte ondervinden. Men vindt dan door graphische integratie:

$$A'_0 = U'_0 = U'_{293} - \int_0^{293} (c_{Ag} + c_J - c_{AgJ}) dT =$$

$$15150 + 60 = 15210$$

Berekent men verder volgens het Nernst-theorema voor  $T = 286$

<sup>1)</sup> ZS. f. anorg. Ch. **87**. 175 (1914).

<sup>2)</sup> Ann. d. Physik **51**. 828 (1916).

$$A' = U' - T \int_0^{286} \frac{dU'}{dT} \frac{dT}{T},$$

dan vindt men  $A' = 15575$ , terwijl electrochemisch gemeten werd  $A' = 15650$ .

De overeenstemming is zeer voldoende. Het is dus slechts de vraag, of men den invloed der overgangswarmte op de specifieke warmte van jodium verwaarloozen mag. Nu is door Stern<sup>1)</sup> de entropieconstante van jodium berekend, waarbij hij gebruik moest maken van de specifieke warmte van jodium en hierbij is eene waarde voor den dag gekomen die geheel in strijd is met de volkomen als vaststaande te beschouwen theoretische waarde (zie pag. 38). Zelfs vrij groote spelingen die Stern in de experimenteele data toelaat, zijn nog niet voldoende om het gebrek aan overeenstemming te doen verdwijnen. Ook Nernst<sup>2)</sup> is niet in staat de afwijkende uitkomst te verklaren, al neemt hij nog veel grootere spelingen in de experimenteele data aan dan Stern. Onwaarschijnlijk is, dat, zooals Nernst wil, nieuwe metingen der specifieke warmte van jooddamp en dampspanningsmetingen van vast jodium de afwijking zullen doen verdwijnen, daar deze grootheden voor het beoogde doel voldoende nauwkeurig bekend lijken. Zoo zou men tot de conclusie kunnen komen, dat de specifieke warmte van het vaste jodium dusdanig foutief is, door het optreden van eene nieuwe modificatie, dat daarin het grootste deel der besproken afwijking zou liggen. Rekent men nu uit, hoe groot de specifieke warmte van vast jodium moet zijn, opdat de dissociatie van jodiumdamp de juiste waarde der entropieconstante levert, dan vindt men voor de karakteristieke temperatuur  $\beta\nu = 185$  inplaats van de waarde van Günther  $\beta\nu = 106$ . Berekent men nu volgens het Nernst-theorema met deze waarde de afneming der vrije energie der reactie  $\text{AgJ} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{J}$ , dan vindt men eene waarde van  $A'$  die bijna 700 caloriëen hooger is dan de experimenteel bepaalde waarde. Dit pleit nu weliswaar niet tegen de geldigheid van het Nernst-theorema; daarvoor zijn de gegevens, waarop deze berekening gebaseerd is, te weinig zeker; maar we meenen, dat in geen geval met deze reactie eene betrouwbare toetsing van het theorema verkregen kan worden, alvorens betere metingen der specifieke warmte van jodium zullen gedaan zijn.

<sup>1)</sup> Ann. d. Phys. 44. 497 (1914).

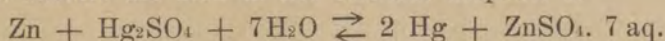
<sup>2)</sup> ZS. f. Elektrochemie. 22. 185 (1916).

## Toepassing op eenige galvanische elementen.

We willen nu eenige gevallen vermelden, waarin eene toetsing van het Nernst-theorema gunstiger resultaten oplevert. Deze gevallen betreffen uitsluitend galvanische elementen. Nu is het duidelijk, dat de voor de bevestiging van het theorema benodigde reactiewarmte met veel grooter nauwkeurigheid volgens de tweede hoofdwet uit de E. M. K. van het element en haar temperatuurcoëfficiënt berekend wordt, dan ze bepaald kan worden door middel van calorische metingen.

### 1. Zn-amalgaam — $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ — Hg (Clark-element).

De reactie die zich in het element afspeelt is



Daar het kryohydratische punt van  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  bij  $-7^\circ\text{C.}$  ligt, mogen we het element beneden die temperatuur als een gecondenseerd systeem beschouwen. Voor  $-7^\circ\text{C.}$  is nu door Pollitzer in 1911 volgens het Nernst-theorema uit reactiewarmte en specifieke warmten der deelnemende stoffen de E. M. K. van het element berekend<sup>1)</sup>. In 1913 kan hij de berekening nog verbeteren, daar inmiddels nauwkeuriger bepalingen der specifieke warmten verricht zijn<sup>2)</sup>. De gevonden overeenstemming is zeer mooi, in zooverre zoowel de berekende als de experimenteel bepaalde E. M. K. 1.456 Volt gevonden wordt. Intusschen moet deze overeenstemming aan het toeval te danken zijn, daar de experimenteerfout in de calorische metingen een veel grooter verschil in de bepaalde en berekende waarde zou toelaten.

De reactiewarmte vindt Pollitzer door de vormingswarmte van  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (Thomsen, Berthelot) en  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  (Varet) te combineeren 77530 cal. bij  $T = 290^\circ$ . Gebruiken we daarentegen de reactiewarmte, zooals die door Mees<sup>3)</sup> uit elektrische metingen berekend is, dan wordt de overeenstemming veel minder goed. Nu zijn de metingen van Mees geschied boven de kryohydratische temperatuur, waar dus steeds eene waterige zinksulfaat-oplossing naast vast  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{ aq.}$  aanwezig is. Stroomt nu eene hoeveelheid electriciteit door het element, dan zal bij de vermindering der chemische energie behalve de oploswarmte van zink in kwik en de vormingswarmten van

<sup>1)</sup> Pollitzer, ZS. f. Elektrochemie 17. 10 (1911).

<sup>2)</sup> Pollitzer, ZS. f. Elektrochemie 19. 513 (1913).

<sup>3)</sup> Mees, Diss. Utrecht 1916.

ZnSO<sub>4</sub>. 7 aq. en Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ook de oploswarmte van ZnSO<sub>4</sub>. 7 aq. een rol spelen. Dit nu zal bij het element beneden de kryohydratische temperatuur niet het geval zijn en we moeten dus de reactiewarmte van Mees voor deze oploswarmte corrigeren. Voor de numerische berekening verwijzen we naar de dissertatie van Mees (pag. 90); we willen hier slechts vermelden, dat men vindt

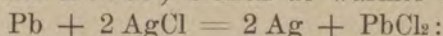
$$U'_{291} = 82403 - 7626 + 4264 = 79041,$$

dus ongeveer 1500 cal. meer dan Pollitzer berekent.

Voert men met deze waarde de berekening door, dan vindt men bij T = 266 eene E. M. K. van 1.488 Volt, hetgeen met de gemeten waarde een paar hondertste Volt verschilt.

2.  $\text{Pb} - \text{PbCl}_2 - \text{AgCl} - \text{Ag}.$

Braune und Koref<sup>1)</sup> stellen de warmte der reactie



$$U'_{290} = 85700 - 2 \cdot 30410 = 24880.$$

Beter kan men deze waarde berekenen uit de metingen der E. M. K. en haar temperatuurcoëfficiënt. We gebruiken voor deze berekening (de E. M. K. duiden we met  $\pi$  aan)

$$\pi = 0.4917 - 0.000165 t \text{ (Brönsted}^2)$$

$$\pi = 0.4916 - 0.000132 t \text{ (Günther}^3)$$

Gemiddeld:

$$\pi = 0.4917 - 0.000148 t$$

als t het aantal Celsius-graden boven T = 273.

Hieruit berekent men voor de reactiewarmte bij T = 293°:

$$U'_{293} = 2 (0.4888 + 293 \cdot 0.000148) 96500 \cdot 0.2391 = 24560.$$

$$\text{Nu is } A'_{293} = U'_{293} - 293 \int_0^{293} \frac{dU'}{dT} \frac{dT}{T}.$$

Daar  $\frac{dU'}{dT}$  de algebraïsche som is der bekende specifieke warmten van de stoffen die aan de reactie deelnemen, kan men  $A'_{293}$  berekenen en hieruit  $\pi_{293}$ .

Men verkrijgt voor T = 293

$$\pi = 0.474,$$

terwijl waargenomen is

$$\pi = 0.489.$$

<sup>1)</sup> ZS. f. anorg. Chemie **87**. 193 (1914).

<sup>2)</sup> ZS. f. phys. Chemie **56**. 645 (1906).

<sup>3)</sup> ZS. f. Elektrochemie **23**. 197 (1917).

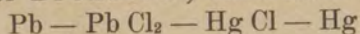
3. Het element



is door Brönsted<sup>1)</sup>

onderzocht. De thermodynamisch berekende reactiewarmte is bij  $T = 290$ , 1410 cal. Waar de geëxtrapoleerde waarde der E. M. K. bij  $T = 234$ ,  $\pi = 0,023$  Volt bedraagt, berekent Brönsted volgens het Nernst-theorema  $\pi = 0.026$  Volt.

4. Eveneens door Brönsted<sup>2)</sup> onderzocht is het element



Hij vindt:

$$\pi = 0.5282 + 0.000197 t \text{ en}$$

$$\pi = 0.5274 + 0.00018 t$$

terwijl door Günther gemeten is:

$$\pi = 0.5277 + 0.00021 t$$

Gemiddelt nemen we

$$\pi = 0.5278 + 0.000196 t$$

Hieruit volgt:

$$U_{290} = 10870$$

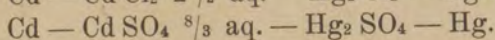
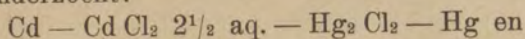
Volgens het Nernst-theorema berekent men nu:

$$\pi_{234} = 0.512$$

terwijl uit de metingen volgt:

$$\pi_{234} = 0.521$$

5. Door Seibert, Hulett en Taylor<sup>3)</sup> zijn de beide volgende elementen onderzocht:



Van deze elementen worden de reactiewarmten bij  $T = 290$  opgegeven als 35760 resp. 52927<sup>4)</sup>.

Deze reactiewarmten zijn bepaald door Lipscomb en Hulett<sup>5)</sup> resp. Cohen en Helderma<sup>6)</sup>. Daar  $T = 290$  boven het kryohydratisch punt van  $\text{Cd Cl}_2 \text{ } 2\frac{1}{2} \text{ aq.}$  resp.  $\text{Cd SO}_4 \text{ } \frac{8}{3} \text{ aq.}$  ligt, bestaan bij die temperatuur, evenals bij het Clark-element, de reactiewarmten voor een zeker deel uit oploswarmten die

<sup>1)</sup> ZS. f. Elektrochemie **19**. 754 (1913).

<sup>2)</sup> loc. cit.

<sup>3)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. **39**. 38 (1917).

<sup>4)</sup> Bij S. H. en T staat, waarschijnlijk als drukfout, eerst 52972, daarna 52792.

<sup>5)</sup> Journ. Am. Chem. Soc. **38**. 20 (1916).

<sup>6)</sup> ZS. f. phys. Chemie. **89**. 287 (1915).

beneden het kryohydratisch punt niet optreden. Brengt men dit in rekening, dan vindt men voor het tweede element eene reactiewarmte die meer dan 6200 caloriën<sup>1)</sup> grooter is. Waar Seibert, Hulett en Taylor voor de E. M. K. van het tweede element berekenen 1.072 Volt, vinden we nu  $\frac{6200}{46092} = 0.135$  Volt meer, dus 1.21 Volt, terwijl experimenteel gevonden werd 1.071 Volt.

---

<sup>1)</sup> Helderma n, Diss. Utrecht 1915. p. 70; Cohen, Helderma n en Moesveld, ZS. f. phys. Chemie 96. 272 (1920).



## Hoofdstuk III

### Toepassingen op systemen, waarbij gassen optreden.

#### Integratie van den reactie-isochoor.

We willen nu het Nernst-theorema bespreken voor systemen, waar uitsluitend of ten deele gassen optreden. Ofschoon de algemeene geldigheid van het theorema eischt, dat ook gasreactie's bij het absolute nulpunt zonder entropieverandering verlopen, kan men hierover voorloopig nog niet beslissen. Immers hiervoor zou het noodig zijn de specifieke warmten van gassen te kennen tot de laagste temperaturen toe en wel zou dan moeten gevonden worden, dat, zooal niet die specifieke warmten zelf tot nul naderen, dan toch de warmtecapaciteit der reactie in het absolute nulpunt nul wordt. Voorloopig is hiervan zelfs nog geene aanduiding voorhanden. Eenatomige gassen of meeratomige die hunne rotatiewarmte bij lagere temperaturen geheel hebben verloren, hebben bij alle gemeten temperaturen eene specifieke warmte  $c_v = \frac{3}{2} R$ . Eucken<sup>1)</sup> heeft weliswaar waargenomen, dat voor zeer gecomprimeerd helium de specifieke warmte bij  $T = 18^\circ K$  een weinig onder de theoretische waarde  $\frac{3}{2} R$  ligt, en Sackur<sup>2)</sup> heeft bij waterstof en helium afwijkingen meenen te vinden, maar sterk gecomprimeerd helium — Eucken werkte met 30 atmosferen druk — is misschien bij hoogere temperaturen ook niet meer als een ideaal gas op te vatten en de afwijking die Sackur vond, ligt te zeer binnen

<sup>1)</sup> Eucken, Verh. d. D. physik. Ges. **18**. 4 (1916).

<sup>2)</sup> Sackur, ZS. f. Elektrochemie **20**. 563 (1914).

de experimenteerfout om daaruit te concludeeren, dat bij lagere temperaturen de ideale gaswetten ongeldig worden. Overigens vermeldt Crommelin<sup>1)</sup>, dat uit een nog niet gepubliceerd onderzoek van Palacios en Kamerlingh Onnes<sup>2)</sup> gebleken is, dat de ontaardingsverschijnselen, voor zooverre Sackur die gevonden heeft, niet bestaan. Op de theoriën aangaande gasont-aarding willen wij later terugkomen.

We zouden echter, deze quaestie geheel in het midden latende, het Nernst-theorema op andere, weliswaar minder directe wijze kunnen toetsen. Men kan namelijk elke gasreactie met behulp der gewone thermodynamica berekenen over den gecondenseerden toestand heen en voor dien toestand het Nernst-theorema toepassen. We willen dit nog iets duidelijker maken.

Denken we ons eene gasreactie  $B + C = BC$  die onder constanten druk verloopt. Condenseer alle aan de reactie deelnemende gassen en voer met de condensaten de volgende twee processen uit.

1. Laat de reactie in den gecondenseerden toestand verlopen en bereken met behulp van het Nernst-theorema uit reactiewarmte en specifieke warmten de afneming van den thermodynamischen potentiaal  $A'$ , als een grammolecuul  $B$  en een grammolecuul  $C$  zich omzetten tot een grammolecuul  $BC$ .

2. Verdamp een grammolecuul  $B$  en  $C$  onder hunnen dampdruk  $\pi_B$  en  $\pi_C$ . Breng de gassen van deze drukken op de evenwichtsdrukken  $p'_B$  en  $p'_C$ . Laat met behulp van het evenwichtsvat op pag. 5 een mol  $B$  en  $C$  overgaan in een mol  $BC$  van den evenwichtsdruck  $p'_{BC}$ . Breng het gas  $BC$  van den evenwichtsdruck  $p'_{BC}$  op den dampdruk der vaste stof  $\pi_{BC}$  en condenseer ten slotte tot vast  $BC$ . Ondersteld is, dat de drukken zoo laag zijn, dat we steeds met ideale gassen mogen rekenen, hetgeen bij voldoende lage temperaturen altijd mogelijk is.

We zijn nu op twee wijzen van  $B$  en  $C$ , beide vast, tot  $BC$ , eveneens vast, gekomen en kunnen nu dus ook twee waarden voor de vermindering  $A'$  van den thermodynamischen potentiaal opstellen:

<sup>1)</sup> Crommelin, Chem. Weekblad 18. 483 (1921).

<sup>2)</sup> Zie pag. 47.

$$A'_{\text{sol.}} = U'_{\text{o sol.}} - T \int_0^T \frac{\Sigma c_{\text{sol.}} dT}{T^2} \quad (1)$$

(zie form. (3) pag. 11)

$$\text{als } \Sigma c_{\text{sol.}} = \frac{dU'}{dT}$$

2. De andere uitdrukking voor  $A'_{\text{sol.}}$  vinden we met behulp van formule (7) op pag. 6. Stellen we hierin voor begin- en einddrukken van B, C en BC hunne dampdrukken  $\pi_B$ ,  $\pi_C$  en  $\pi_{BC}$ , dan vinden we:

$$A'_{\text{verzadigde dampen}} = RT \log \frac{\pi_B \pi_C}{\pi_{BC}} - RT \log K_p$$

Daar nu de evenwichtsvoorwaarde van damp met condensaat verlangt

$$A'_{\text{verzadigde dampen}} = A'_{\text{sol.}} \quad \text{is}$$

$$A'_{\text{sol.}} = RT \log \frac{\pi_B \pi_C}{\pi_{BC}} - RT \log K_p \quad (2)$$

Daar  $A'_{\text{sol.}}$  uit (1) bekend is, blijkt, dat men  $K_p$  kan berekenen, indien men slechts de dampdrukken der reageerende stoffen bij de temperatuur  $T$  kent. Het zou echter veel gemakkelijker zijn, indien we  $K_p$  konden berekenen, onafhankelijk van de gecondenseerde reactie; we zullen nu zien, dat door substitutie der gewone dampdrukformules in  $\log \frac{\pi_B \pi_C}{\pi_{BC}}$  alle grootheden die op den vasten toestand betrekking hebben wegvallen.

Volgens Clausius-Clapeyron is, als we ideale gassen onderstellen,

$$\frac{d \log \pi}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

waarin  $\lambda$  de sublimatiewarmte is bij de temperatuur  $T$ .

Daar:

$$\lambda = \lambda_0 + \int_0^T c_p dT - \int_0^T c_{\text{sol.}} dT,$$

volgt door integratie, als men aanneemt, dat  $c_p$  van  $0^\circ$  tot  $T$  constant is:

$$\log. \pi = -\frac{\lambda_o}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T - \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma c_{\text{sol.}} dT}{RT^2} dT + C \quad (3)$$

waarin  $C$  eene constante die alleen van den aard der stof afhangt.

Substitueeren we dit in (2), terwijl we tegelijk voor  $A'_{\text{sol.}}$  (1) inzetten, dan krijgen we:

$$\log K_p = -\frac{\lambda_{o.B} + \lambda_{o.C} - \lambda_{o.BC}}{RT} + \frac{\Sigma c_p}{R} \log T - \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma c_{\text{sol.}} dT}{RT^2} dT +$$

$$C_B + C_C - C_{BC} - \frac{U'_{o.\text{sol.}}}{RT} + \int_0^T \frac{\int_0^T \Sigma c_{\text{sol.}} dT}{RT^2} dT.$$

Nu is volgens de eerste hoofdwet

$$U'_{o.\text{sol.}} = U'_{o.\text{vap.}} - \lambda_{o.B} - \lambda_{o.C} + \lambda_{o.BC},$$

zoodat we als eindformule krijgen:

$$\log. K_p = -\frac{U'_{o.\text{vap.}}}{RT} - \frac{\Sigma c_p}{R} \log T + C_B + C_C - C_{BC}. \quad (4)$$

Dezelfde formule kan men direct afleiden door integratie van den reactie-isochoor  $\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{U'_p}{RT^2}$ . Men krijgt dan echter eene willekeurige integratieconstante, terwijl uit bovenstaande afleiding blijkt, dat  $C_B, C_C, C_{BC}$  de integratieconstanten der dampdrukformule zijn. Dit komt daardoor tot stand, dat het Nernst-theorema in de uitdrukking voor  $A'_{\text{sol.}}$  (1) de integratieconstante nul stelt (vgl. pag. 11). Dat de constante van den geïntegreerden reactie-isochoor gevormd wordt door eene combinatie van dampdrukintegratieconstanten, is dus een direct gevolg van het Nernst-theorema. Principiëel is het dus nu mogelijk voor een of andere gasreactie het evenwicht te berekenen, indien gegeven is de reactiewarmte  $U'$  voor eene willekeurige temperatuur, de specifieke warmten der reageerende stoffen van  $T = 0$  af en de

dampdrukintegratieconstanten. Waar het vroeger noodzakelijk was ééne evenwichtsbepaling te doen om de constante in de uitdrukking voor  $\log K_p$  te bepalen, is dit overbodig geworden, als we de dampdrukintegratieconstanten kennen.

### Chemische constanten.

De boven besproken constanten worden „chemische constanten“ genoemd en het komt er dus op aan deze eens en voor al voor alle stoffen te bepalen. Daar voor betrekkelijk weinig stoffen de daartoe noodige gegevens bekend zijn, zijn langs experimenteelen weg slechts weinige dampdrukconstanten berekend kunnen worden. Het is echter gelukt eene uitdrukking voor de chemische constante quantentheoretisch af te leiden en wel is langs verschillende wegen gevonden voor een éénatomig gas

$$C' = 0.4343 C = \log_{10} \frac{(2\pi mk)^{3/2} k}{h^3}$$

Hierbij is ondersteld, dat de druk in atmosferen gemeten wordt. Verder is

$\log_{10}$  : Briggsche logarithme

$k$  : constante van Boltzmann  $1.372 \cdot 10^{-16}$  erg/graad

$h$  : constante von Planck  $6.545 \cdot 10^{-27}$  erg/sec.

$m$  : atoomgewicht

0.4343 :  $\log_{10} e$

Langs eenen omweg berekent Stern<sup>1)</sup> iets nauwkeuriger dan met de hier aangegeven getallen mogelijk is, met behulp der Rydberg-constante:

$$C' = -1.587 + \frac{3}{2} \log_{10} m.$$

Het atoomgewicht is dus de eenige materiaalconstante, waarwan  $C'$  afhangt en zoo is de chemische constante voor elke eenatomige stof direct te berekenen. Men moet in het oog houden, dat formule (3) alleen geldt voor drukken, bij welke de damp als een ideaal gas mag worden aangezien.

Het is nu ook mogelijk de entropieconstante van een ideaal gas te bepalen, daar deze met de chemische constante in een

<sup>1)</sup> Stern, ZS. f. Elektrochemie 25. 77 (1919).

eenvoudig verband staat. Eenerzijds is namelijk de entropie van een ideaal gas:

$$S = c_v \log T + R \log v + S_0,$$

waarin  $S_0$  de entropieconstante. Anderzijds:

$$S = \int_0^T \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{\lambda}{T},$$

als  $\lambda$  de sublimatiewarmte is bij de temperatuur  $T$ .  $T$  zij eene temperatuur, waarbij de dampdruk zoo gering is, dat de gaswetten mogen worden toegepast. Door gelijkstelling en substitutie van  $pv = RT$  en  $c_v + R = c_p$ , vinden we:

$$\log p = -\frac{\lambda}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{R \log R + S_0}{R}$$

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T + \frac{1}{RT} \int_0^T c_{\text{sol.}} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R}$$

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T - \int_0^T \frac{c_{\text{sol.}}}{RT^2} dT + \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R}$$

Vergelijkende met (3) op pag. 38 vinden we dus:

$$C = \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R}$$

of

$$C' = \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R} \cdot 0.4343$$

In werkelijkheid zal natuurlijk volgens het Nernst-theorema het entropieverschil tusschen vast en gas bij  $T = 0$  nul moeten zijn.

Ook voor twee- en meeratomige gassen is theoretisch eene uitdrukking voor de chemische constante opgesteld<sup>1)</sup> en wel voor tweeatomige:

$$C' = \log \frac{(2\pi mk)^{3/2} (2\pi Jk) 4\pi k}{h^5},$$

<sup>1)</sup> Zie bijv. Tetrode, Versl. Kon. Ak. u. Wet. A'dam. 23. 1110 (1915).

voor meeratomige:

$$C' = \log \frac{(2\pi mk)^{3/2} (2\pi Pk)^{1/2} (2\pi Qk)^{1/2} (2\pi Rk)^{1/2} 8\pi^2 k}{h^6}$$

Hierin zijn J het traagheidsmoment van het twee-atomige molecuul ten opzichte van de as die de verbindingslijn der atomen loodrecht middendoor deelt en P, Q en R de drie hoofdtraagheidsmomenten van het meeratomige molecuul. Voorloopig zijn deze grootheden nog zeer slecht bekend.

Nog dient opgemerkt te worden, dat een tweeatomig gas zich eenatomig gedragen kan. Zoo is door Eucken<sup>1)</sup> gevonden, dat waterstof dat bij kamertemperatuur tweeatomig is beneden  $T = 60$  K zijne rotatiewarmte geheel verloren heeft, zich streng als een eenatomig gas gedraagt en dus eene specifieke warmte

$$c_v = \frac{3}{2} R \text{ heeft.}$$

Eenerzijds is dus voor een twee-atomig gas in idealen toestand bij de temperatuur T

$$S = c_v^{(2)} \log T + R \log v + S_0^{(2)} \quad (a)$$

waarin  $c_v^{(2)} = \frac{5}{2} R$  en  $S_0^{(2)}$  in het besproken verband staat met de chemische constante voor twee-atomige gassen.

Anderzijds is voor eene temperatuur waarbij geene rotatiewarmte meer aanwezig is:

$$S = c_v^{(1)} \log T' + R \log v + S_0^{(1)} \quad (b)$$

waarin  $c_v = \frac{3}{2} R$  en  $S_0^{(1)}$  af te leiden is uit de chemische constante voor eenatomige gassen. Verwarmt men nu het gas bij constant volumen  $v$  van de temperatuur  $T'$  tot de temperatuur  $T$ , dan volgt uit formule (b)

$$S = c_v^{(1)} \log T + \int_0^T \frac{c_r}{T} dT + R \log v + S_0^{(1)} \quad (c)$$

Beide formules (a) en (c) gelden voor dezelfde temperatuur, de entropieconstanten zijn alleen verschillend. Hieruit volgt dan:

$$S_0^{(2)} = \int_0^T \frac{c_r}{T} dT + R \log T + S_0^{(1)},$$

<sup>1)</sup> Eucken, Sitz. Ber. d. K. Pr. Ak. d. Wiss. 1912 p. 141.

waarmede een verband gelegd is tusschen de entropieconstanten van het eenatomige en het tweeatomige gas.

### Dampdrukvergelijkingen voor kwik en zink.

Zooals wij reeds opmerkten, is het tot nu toe voor slechts enkele stoffen gelukt de chemische constante uit de dampdrukformule te berekenen. Alleen voor kwik, argon, waterstof en zink zijn de benodigde gegevens voldoende bekend om tot een eenigszins betrouwbaar resultaat te kunnen komen. Wij kunnen echter constateeren, dat in deze vier gevallen eene zeer mooie overeenstemming tusschen de experimenteele en de theoretische waarde bereikt wordt.

Voor de berekening der chemische constanten van kwik en argon verwijzen we naar Nernst<sup>1)</sup>. Als voldoende vaststaande kunnen we nu als dampdrukformule voor kwik aannemen

$$\log p = -\frac{15528}{4.571 T} + 2.5 \log T - \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{f}{T^2} cdT - 1.587 + \frac{3}{2} \log 200,$$

waarin  $c = f \left( \frac{96}{T} \right) + 21.10^{-5} T^{3/2}$ , als  $f$  eene Debije-functie is.

De formule geldt voor die temperaturen, waarbij de damp aan de ideale gaswetten gehoorzaamt.

Berekenen we nu met deze formule de dampdrukken bij eenige temperaturen, dan vinden we:

	log p theor.	log p exp. (Knudsen)
T = 223.1	0.716 — 10	0.715 — 10
T = 233.1	0.386 — 9	0.342 — 9

Voor zink is de dampdrukformule<sup>2)</sup>:

$$\log p = -\frac{31164}{4.571 T} + 2.5 \log T - \frac{1}{4.571} \int_0^T \frac{f}{T^2} cdT - 1.587 + \frac{3}{2} \log 65,$$

<sup>1)</sup> Nernst, ZS. f. Elektrochemie **22**. 185 (1916). Wärmesatz p. 143.

<sup>2)</sup> Heidhausen, ZS. f. Elektrochemie **27**. 69 (1921).

Egerton, Phil. Mag. **33**. 33 (1917); **39**. 1 (1920).



$$\text{waarin } c = f \left( \frac{228}{T} \right) + 5.60 \cdot 10^{-5} T^{3/2} + 11.4 \cdot 10^{-15} T^5.$$

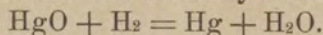
Zoo vinden we

	log p theor.	log p exp.
T = 564.5	0.9255 — 4	0.9265 — 4
605.8	0.735 — 3	0.732 — 3
631.1	0.259 — 2	0.260 — 2

De overeenstemming is zeer bevredigend. We zien, dat inderdaad de theoretisch berekende chemische constante in een zeker temperatuurinterval de integratieconstante der dampdrukvergelijking is.

### Berekening der chemische constante van waterstof uit een reactie-evenwicht.

De chemische constante voor waterstof is berekend door Kohner en Winternitz<sup>1)</sup>. Nu is waterstof een twee-atomig gas; door Eucken<sup>2)</sup> is echter aangetoond, dat de specifieke warmte die bij kamertemperatuur  $\frac{5}{2}$  R is, beneden  $T = 60$  K is gedaald tot  $\frac{3}{2}$  R. Beneden die temperatuur zijn dus de vrijheidsgraden der rotatie niet meer werkzaam en mogen we waterstof als een eenatomig gas beschouwen. Kohner en Winternitz gaan uit van de reductie van kwikoxyd door waterstof:



Daar hunne berekening wellicht minder duidelijk is, laten wij ze tevens als numerisch voorbeeld op iets andere wijze hieronder volgen.

Noemen wij de entropie van een mol  $\text{H}_2$ ,  $\text{HgO}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  resp.  $S_{\text{H}_2}$ ,  $S_{\text{HgO}}$ ,  $S_{\text{Hg}}$  en  $S_{\text{H}_2\text{O}}$ , dan is, als  $U'$  de reactiewarmte is, die per mol ontwikkeld wordt:

$$S_{\text{H}_2} + S_{\text{HgO}} - S_{\text{Hg}} - S_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{U'}{T} = \frac{U + RT}{T}.$$

$U$  is de energievermindering,  $RT$  de op het systeem verrichte arbeid. Dus

<sup>1)</sup> Kohner en Winternitz, Physik. ZS. **15**. 393 (1914).

<sup>2)</sup> Eucken, Sitz. Ber. d. K. Pr. Ak. d. Wiss. 1912 p. 141.

$$S_{\text{H}_2} = \frac{U + RT}{T} - S_{\text{HgO}} + S_{\text{Hg}} + S_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1)$$

Anderzijds kan men de entropie van waterstof in den idealen gastoestand voorstellen door:

$$S_{\text{H}_2} = R \log v_{\text{H}_2} + c_v \log T + \int_0^T \frac{c_{\text{H}_2}^r}{T} dT + S_0 \quad (2)$$

waarin:

$c_v$  de specifieke warmte pro mol van het eenatomige gas,

$c_{\text{H}_2}^r$  de specifieke warmte der rotatie,

$v_{\text{H}_2}$  het volumen van een mol waterstof bij de temperatuur  $T$  onder den evenwichtsdruck,

$S_0$  de entropieconstante van waterstof.

Nu is de chemische constante met  $S_0$  verbonden door de uitdrukking (pag. 40)

$$C' = \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R} 0.4343 \quad (3)$$

Door combinatie van (1), (2) en (3) krijgen we:

$$\begin{aligned} C' = 0.4343 & \left[ \frac{U + RT}{RT} - \frac{1}{R} (S_{\text{HgO}} - S_{\text{Hg}} - S_{\text{H}_2\text{O}}) - \log v_{\text{H}_2} \right. \\ & \left. - \frac{c_v}{R} \log T - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{H}_2}^r}{T} dT + \log R - \frac{c_p}{R} \right] \\ C' = 0.4343 & \left[ \frac{U + RT}{RT} - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{HgO}}}{T} dT + \frac{1}{R} \int_0^{T_s} \frac{c_{\text{Hg}}^{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{\sigma}{RT_s} \right. \\ & \left. + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{Hg}}^{\text{liq.}}}{T} dT + \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{T} dT + \log p_{\text{H}_2} - \frac{5}{2} \log T \right] \end{aligned}$$

$$- \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{H_2}^r}{T} dT - \frac{5}{2} \quad (4)$$

waarin  $\sigma$  de smeltwarmte en  $T_s$  de smelttemperatuur van kwik is.

We kiezen voor  $T$  het smeltpunt van ijs  $T = 273.1$ . Nu is  $U + RT = 47910$  cal. Deze waarde is te berekenen uit de E. M. K. van het door Brönsted<sup>1)</sup> onderzochte element  $H_2 - H_2O - HgO - Hg$  en hare temperatuurcoëfficiënt. Voor de berekening zij verwezen naar Kohner en Winternitz loc. cit.

Voor de specifieke warmten werden dezelfde gegevens gebruikt die ook Kohner en Winternitz hebben aangewend. Voor de literatuur zij naar hunne verhandeling verwezen. Nieuwere gegevens werden door ons niet gevonden.

De integralen berekenden wij door middel van graphische integratie. Hierbij bleek overeenstemming te zijn met Kohner en Winternitz wat betreft  $HgO$ ,  $H_2$  en  $Hg$ . Bij ijs vonden wij daarentegen eene kleine afwijking die een verschil van 0.04 in de chemische constante<sup>2)</sup> opleverde.

$p_{H_2}$  is de druk die de waterstof tijdens het reactieevenwicht bij de temperatuur  $T = 273.1$  heeft. Men kan gemakkelijk inzien, dat deze druk de eenige grootheid is die het evenwicht der reactie bepaalt.

Leidt men namelijk de reactie over den idealen gastoestand, waarbij men er voor zorg draagt, dat steeds  $Hg$ ,  $HgO$  en  $H_2O$  ook in gecondenseerden toestand aanwezig zijn, dan zal de druk dien deze drie stoffen in het chemisch evenwicht hebben, steeds gelijk moeten zijn aan hunnen dampdruk bij de betreffende temperatuur en daar deze dampdrukken zeer bepaalde, van de reactie onafhankelijke grootheden zijn, zal de evenwichtsdruk van de waterstof alleen bepalend zijn voor het reactieevenwicht.

De evenwichtsvergelijking

$$K_p = \frac{p_{HgO} p_{H_2}}{p_{Hg} p_{H_2O}}$$

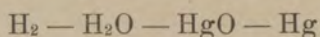
<sup>1)</sup> Brönsted, ZS. f. physik. Chemie 65. 84, 744 (1909).

<sup>2)</sup> Na correctie eener fout door Nernst Wärmesatz p. 150.

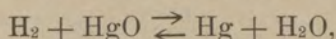
wordt dus gereduceerd tot

$$K'_p = P_{H_2}.$$

Was nu de druk van de waterstof aan de eene electrode van het element



gelijk aan den evenwichtsdruck der reactie



dan zou, indien men 96500 Coulombs door het element zond en zich daarbij een mol  $H_2$  en een mol  $HgO$  tot een mol  $Hg$  en een mol  $H_2O$  omzette, de afneming der vrije energie nul zijn, d. w. z. het element zou eene E. M. K. nul hebben.

Laat men nu echter een mol waterstof niet van den evenwichtsdruck  $P_{H_2}$ , doch van den druk  $P_{H_2}$  zich met een mol  $HgO$  omzetten tot  $Hg$  en  $H_2O$ , dan zal de afneming der vrije energie bedragen:

$$A = RT \log \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}}.$$

In het element met een waterstofdruck  $P_{H_2}$  aan de electrode zal dus de afneming der vrije energie bij doorgang van 96500 Coulombs even groot zijn en de E. M. K. van het element zal gegeven zijn door de uitdrukking:

$$\pi = \frac{4.19}{2.96500} A \text{ Volt.}$$

Is de druk aan de electrode een atmosfeer, dus  $P_{H_2} = 1$ , dan is:

$$\pi = \frac{4.19}{2.96500} RT \log \frac{1}{P_{H_2}}. \quad (5)$$

Is nu, zooals hier het geval is, omgekeerd  $\pi$  gemeten, dan kan men den evenwichtsdruck uit (5) berekenen.

Brönsted vindt bij  $T = 273$

$$\pi = 0.9334.$$

Hieruit volgt:

$$\log_{10} P_{H_2} = -34.46.$$

Voor de numerische berekening van  $C'$  dienen de volgende waarden:

$$U + RT = 47910;$$

$$\frac{0.4343}{R} \int_0^{273.1} \frac{c_{\text{HgO}}}{T} dT = 3.425;$$

$$\frac{0.4343}{T} \int_0^{234.4} \frac{c_{\text{Hg}}^{\text{sol.}}}{T} dT = 2.986;$$

$$\frac{0.4343}{T} \int_{234.4}^{273.1} \frac{c_{\text{Hg}}^{\text{liq.}}}{T} dT = \frac{6.7}{R} \log_{10} \frac{273.1}{234.4} = 0.224;$$

$$\frac{\sigma}{RT_s} = \frac{555}{RT_s} = 0.518$$

$$\frac{0.4343}{R} \int_0^{273.1} \frac{c_{\text{H}_2\text{O}}}{T} dT = 2.044$$

$$\frac{0.4343}{R} \int_0^{273.1} \frac{c_{\text{H}_2}^r}{T} dT = 0.283$$

Zetten we deze waarden in formule (4) pag. 44, dan vinden we :

$$C' = \frac{47910}{4.571 T} - 3.425 + 2.986 + 0.518 + 0.224 + 2.044 - 34.46 \\ - 6.091 - 0.283 - 1.086.$$

$$C' = - 1.19.$$

### Berekening der chemische constante van waterstof uit het evenwicht vast-damp.

De chemische constante van waterstof kan nog op andere wijze en wel directer gevonden worden uit het evenwicht vast-damp. Voor de berekening zijn noodig dampdrukken, smelt-warmte, verdampingswarmte en specifieke warmte van vloeistof

en vaste stof. Dampdrukken zijn bepaald door Kamerlingh Onnes en Keesom<sup>1)</sup>, Cath en Kamerlingh Onnes<sup>2)</sup> en Kamerlingh Onnes en Palacios. Gaarne grijp ik de gelegenheid aan, mijnen hartelijken dank te betuigen aan Prof. Kamerlingh Onnes die mij zijne gemeenschappelijk met Palacios uitgevoerde, nog niet gepubliceerde dampdrukmetingen, benevens eenen door dezelfde auteurs onderzochten isotherm bij  $T = 20.48$  K ter beschikking stelde. De smeltwarmte en verdampingswarmte zijn bepaald door Kamerlingh Onnes en Keesom<sup>3)</sup>; de smeltwarmte bedraagt 15 cal. per gram als een gemiddelde van 13.3 en 16.4 cal. Voor de verdampingswarmte werd experimenteel<sup>4)</sup> gemiddeld 110 cal. gevonden, terwijl uit de toen bekende dampdrukken 105.5 cal. per gram werd berekend<sup>1)</sup>. De specifieke warmten zijn bepaald door Keesom en Kamerlingh Onnes<sup>3)</sup>.

Het is nu mogelijk uit de nieuwe dampdrukmetingen en den isotherm bij  $T = 20.48$  eene zeer exacte waarde der verdampingswarmte bij die temperatuur te berekenen. De formule die de dampdrukken van vloeibare waterstof volgens Kamerlingh Onnes en Palacios tot  $T = 20^{\circ}.64$  K weergeeft is<sup>4)</sup>:

$$\log_{10} p = -\frac{44,368}{T} + 1,6523 + 0,03240 T - 0,0004189 T^2 + 0,000004840 T^3.$$

De nauwkeurigheid der hieruit berekende drukken is volgens Prof. Verschaffelt 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub>, die van  $\frac{dp}{dT}$  1<sup>o</sup>/<sub>10</sub>.

De verdampingswarmte wordt berekend met behulp der betrekking van Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{(v_{\text{vap.}} - v_{\text{liq.}})T};$$

$v_{\text{liq.}}$  is bepaald door Kamerlingh Onnes en Crommelin<sup>5)</sup> en bedraagt voor  $T = 20.48$ ,  $v_{\text{liq.}} = \frac{1}{0.071} = 14 \text{ cM}^3$ .

<sup>1)</sup> Kamerlingh Onnes en Keesom, Comm. Phys. Lab. 137 d. e.

<sup>2)</sup> Cath en Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. 152 a.

<sup>3)</sup> Keesom en Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Lab. 153 a.

<sup>4)</sup> Prof. Verschaffelt die deze formule berekende, was zoo welwillend deze ter mijner beschikking te stellen.

<sup>5)</sup> Kamerlingh Onnes en Crommelin, Comm. Phys. Lab. 137 a.

$v_{\text{vap.}}$  kan bepaald worden uit den door Kamerlingh Onnes en Palacios voor  $T = 20.48$  gemeten isotherm voor welke de formule is opgesteld:

$$pv_A = A_A + B_A d_A + C_A d_A^2$$

waarin

$$A_A = 0,074978,$$

$$B_A = -0,0004726,$$

$$C_A = -0,00000035.$$

Verder is  $v_A$  het volumen van een grammolecuul gas gedeeld door het normaal volumen d. i. het volumen van dezelfde hoeveelheid gas bij  $0^\circ \text{C}$  en 1 atmosfeer druk<sup>1)</sup>;  $d_A = \frac{1}{v_A}$ .

De berekening gaat nu aldus:

Voor  $T = 20.48$  levert de dampdrukformule:

$$p = 78.74 \text{ c M.}$$

Door successieve benadering vindt men voor dezen druk uit den isotherm:

$$v_A = 0.06531$$

Het normaalvolumen van een grammolecuul waterstof is:

$$22430 \text{ c M}^3$$

Hieruit volgt voor het volumen van een grammolecuul waterstof bij de beschouwde temperatuur en druk:

$$v_{\text{vap.}} = 1465.$$

We berekenen nu uit de dampdrukformule:

$$\frac{dp}{dT} = 23.05$$

en vinden ten slotte voor de verdampingswarmte bij  $T = 20.48$

$$\lambda = 218.$$

in goede overeenstemming met de metingen van Keesom.

We kunnen nu overgaan tot de berekening der chemische constante. Beschouwen we een mol gasvormige waterstof bij de temperatuur  $T = 20.48$  in evenwicht met vaste waterstof. Voor de entropie onderstellen we voorloopig, dat het gas in den idealen toestand verkeert; zooals we zullen zien, is de correctie die de afwijking van idealiteit te weeg brengt, minimaal.

Dan is eenerzijds:

$$T = c_v \log T + R \log v + S_0$$

<sup>1)</sup> Zie bijv. Enc. d. math. Wiss. V Art. 10 p. 629.

Anderzijds :

$$S = \int_0^{13.95} \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT + \frac{\sigma}{13.95} + \int_0^{20.48} \frac{c_{\text{liq.}}}{T} dT + \frac{\lambda}{20.48},$$

als  $T = 13.95$  het tripelpunt is volgens Kamerlingh Onnes en Keesom<sup>1)</sup> en  $\sigma = 30$  cal. de moleculaire smeltwarmte.

Bedenken we nu, dat de chemische constante gedefiniëerd is door

$$C' = \frac{R \log R + S_0 - c_p}{R} \cdot 0.4343$$

en integreeren we den integraal over den vasten toestand partiëel, dan krijgen we:

$$\frac{3}{2} R \log 20.48 + R \log 1.465 + \frac{C'R}{0.4343} - R \log R + c_p =$$

$$\frac{\int_0^{13.95} c_{\text{sol.}} dT}{T} \Bigg|_{T=0} + \int_0^{13.95} \frac{c_{\text{sol.}} dT}{T^2} + \frac{30}{13.95} + 3.92 \log \frac{20.48}{13.95} + \frac{218}{20.48}$$

De specifieke warmte van vloeibare waterstof tusschen  $T = 13.95$  en  $T = 20.48$  is gemiddeld 3.92. Het is geoorloofd met eene gemiddelde specifieke warmte te rekenen, daar zij tusschen de genoemde temperaturen vrijwel lineair verloopt.

Voor de berekening der beide integralen gebruiken wij de specifieke warmte van vaste waterstof, zooals die bepaald is door Keesom en Kamerlingh Onnes<sup>2)</sup>. De karakteristieke temperatuur volgens Debije werd door hen  $\beta\nu = 111$  berekend. Met behulp van deze grootheid kan men beide integralen uit de tabellen in Nernst Wärmesatz p. 200 enz. berekenen.

We krijgen dan na deeling door  $R$ :

$$4.529 + 0.382 + \frac{C'}{0.4343} + 2.500 + 2.5 =$$

$$\frac{1}{1.985} (0.2223 + 0.076 + 2.1505 + 1.505 + 10.645).$$

$$C' = - 1.11.$$

<sup>1)</sup> Comm. Phys. Lab. 137 d.

<sup>2)</sup> Comm. Phys. Lab. 153 a.



Met behulp der reactie  $H_2 + HgO = H_2O + Hg$  vonden we  
 $C' = -1.19$ ,

terwijl de theoretische waarde is:

$$C' = -1.59 + \frac{2}{3} \log_{10} m = -1.13.$$

Ons rest nog te bewijzen, dat wij bij de beschouwde temperatuur en druk voor de uitdrukking der entropie waterstof praktisch als ideaal mogen beschouwen.

We kunnen ons daartoe voorstellen, dat in de beschouwde omstandigheden voor waterstof de toestandsvergelijking van van der Waals of Berthelot zal gelden.

We laten nu de waterstof bij de beschouwde temperatuur  $T$  isotherm overgaan van het volumen  $v_1$  dat aan den dampdruk beantwoordt, tot een volumen  $v_2$  dat zoo groot is, dat de ideale gastoestand bereikt is.

Eene eenvoudige berekening leert dan, dat de entropieverandering gegeven is door

$$S = R \log \frac{v_2}{v_1 - b}.$$

Noemt men de entropie van het gas, behoorende bij de volumina  $v_1$  en  $v_2$  resp.  $S_1$  en  $S_2$ , dan is:

$$S_2 = R \log v_2 + c_v \log T + S_0$$

en dus

$$S_1 = S_2 + S = R \log (v_1 - b) + c_v \log T + S_0.$$

$b$  blijkt nu nog niet 0.1% van  $v$  te zijn; de afwijking van den idealen toestand kan dus op de waarde der chemische constante geen invloed hebben.

### Chemische constanten van Jodium en eenige andere elementen.

Over de chemische constante van jodium spraken wij reeds op pag. 30; dit geval moeten we voorloopig als onopgehelderd beschouwen.

Egerton<sup>1)</sup> heeft berekeningen uitgevoerd van de chemische constanten van  $W_o$ ,  $Mo$  en  $Pt$ ; de hiervoor benodigde dampdrukmetingen zijn van Langmuir<sup>2)</sup>. Het is de vraag, of, gezien

<sup>1)</sup> Heidhausen, ZS. f. Elektrochemie. **27**. 69 (1921).

Egerton, Phil. Mag. **33**. 33 (1917); **39**. 1 (1920).

<sup>2)</sup> Langmuir en Mackay, Phys. ZS. **14**. 1273 (1913); Phys. Review **4**. II. 377 (1914).

de buitengewone moeilijkheid van deze experimenten, hunne nauwkeurigheid voor de berekening van chemische constanten groot genoeg is.

### Chemische constanten van twee- en meeratomige gassen.

Over de chemische constanten van twee- en meeratomige gassen is weinig bekend. Weliswaar zijn door Mej. A. Langen<sup>1)</sup> de chemische constanten van verschillende dezer gassen berekend, maar veelal zijn de traagheidsmomenten te weinig nauwkeurig bekend, dan dat men de chemische constanten aan de theoretische formule toetsen kan. Alleen voor stikstof is de overeenstemming dragelijk, daar Mej. Langen  $-0.05$  berekent en de theoretische waarde  $+0.14$  is. Deze laatste wordt gevonden met behulp van het traagheidsmoment  $J = 1.43 \cdot 10^{-39}$  't welk berekend is door Lenz<sup>2)</sup> uit lijnen van het bandenspectrum die ontstaan doordat het rotatiequantengetal een eenheid verspringt. Indien de theorie juist is, volgens welke dit traagheidsmoment is berekend, kan men de waarde ervan als voor ons doel voldoende nauwkeurig aannemen, daar eene fout van bijv. 5% in het traagheidsmoment eene fout van slechts 0.02 in de chemische constante meebrengt. Dàt de theorie echter juist is, kan bij den huidigen stand onzer kennis der bandenspectra niet verzekerd worden.

• Bij  $\text{CO}_2$  is de overeenstemming zeer slecht. Mej. Langen berekent voor de chemische constante  $-0.406$ . Noemen we de drie hoofdtraagheidsmomenten P, Q en R, dan volgt uit de theoretische formule

$$\log \sqrt{PQR} = -59.1369$$

of als men een gemiddeld traagheidsmoment invoert:

$$J = \sqrt[3]{PQR} = 3.7 \cdot 10^{-40}$$

Uit den afstand der ultra-roode dubbelbanden d. z. doubletten die door de rotatie der moleculen ontstaan uit de enkelvoudige trillingsbanden berekent Eucken<sup>3)</sup>  $174 \cdot 10^{-40}$ .

<sup>1)</sup> ZS. f. Elektrochemie **25**. 25 (1919).

<sup>2)</sup> Verh. d. D. phys. Ges. **21**. 632 (1919).

<sup>3)</sup> Eucken, ZS. f. Elektrochemie **26**. 377 (1920).

Ook voor water is geen overeenstemming te bereiken. Berekend uit de chemische constante, volgens Mej. Langen — 1.93, en uit de theoretische formule, is het gemiddelde traagheidsmoment  $0.89 \cdot 10^{-40}$ . Nu neemt Eucken twee traagheidsmomenten  $2.25 \cdot 10^{-40}$  en  $0.975 \cdot 10^{-40}$  als vrij zeker aan en kan, als hij tevens aanneemt, dat het derde traagheidsmoment het grootste is en de atomen in de hoekpunten van een gelijkbeenigen driehoek liggen, dit berekenen op  $3.2 \cdot 10^{-40}$ . Deze waarde geeft echter, als men ze combineert met de beide anderen een veel te hoog gemiddeld traagheidsmoment. Nu kan men zeker aannemen, dat het traagheidsmoment ten opzichte van de as loodrecht op het vlak van den gelijkbeenigen driehoek het grootste zal zijn. We stellen dit nu  $2.25 \cdot 10^{-40}$ . Onderstellen we verder, dat het traagheidsmoment ten opzichte van de loodlijn uit den top  $0.975 \cdot 10^{-40}$  is, dan vindt men voor het traagheidsmoment ten opzichte van de as evenwijdig aan de basis van den gelijkbeenigen driehoek  $(2.25 - 0.975) 10^{-40} = 1.275 \cdot 10^{-40}$ .

Eén traagheidsmoment is namelijk de som van de beide andere. Men kan dit inzien door beschouwing van Fig. VI die een

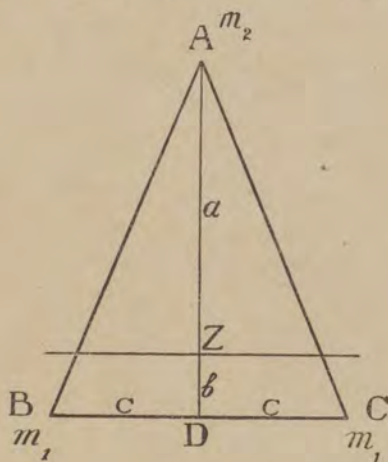


Fig. VI

gelijkbeenigen driehoek voorstelt in welks hoekpunten de atomen van het  $H_2O$ -molecuul zich bevinden. Is  $Z$  het zwaartepunt van het molecuul en noemen we  $AZ = a$ ;  $DZ = b$ ;  $BD = DC = c$ , dan zijn de drie traagheidsmomenten:

$$2 m_1 c^2; 2 m_1 b^2 + m_2 a^2; 2 m_1 (b^2 + c^2) + m_2 a^2 \quad \text{q. e. d.}$$

De traagheidsmomenten  $P = 2.25 \cdot 10^{-40}$ ;  $Q = 1.275 \cdot 10^{-40}$ ;  $R = 0.975 \cdot 10^{-40}$  geven echter nog niet de juiste chemische constante. De berekening levert  $C' = -1.63$  in plaats van  $-1.93$ .

Nu zijn van ijs alle gegevens n.l. dampdrukken, verdampingswarmte, specifieke warmte zeer nauwkeurig bekend en dus verdient de waarde van Mej. Langen veel vertrouwen, indien het tenminste geoorloofd is, de specifieke warmte van ijs naar  $T = 0$  te extrapoleren. Door Pollitzer<sup>1)</sup> is deze specifieke warmte bepaald tot  $T = 22.5$ ; bij die temperatuur bedraagt ze 0.546. De specifieke warmte van ijs gedraagt zich zeer abnormaal. Nernst<sup>2)</sup> stelt ze door eene Debije-functie voor met  $\beta\nu = 155$ , vier Einstein-functie's met  $\beta\nu = 1130$  en ééne Einstein-functie met  $\beta\nu = 355$ .

Nu bedraagt de afwijking van de  $T^3$ -wet tusschen  $T = 24.4$  en  $28.3$  nog 13%, tusschen  $T = 22.5$  en  $24.4$  nog maar 3%. Vermoedelijk zal bij nog lagere temperaturen de specifieke warmte geen verdere abnormaliteiten vertoonen en voorgesteld kunnen worden door eene Debije-functie met  $\beta\nu = 155$ . Dan kan

$$\int_0^T \frac{1}{R} \frac{dU}{dT} dT,$$
 welke integraal zeer gevoelig is voor hooge waarden van  $\frac{dU}{dT}$  in de buurt van het absolute nulpunt, nauwkeurig worden bepaald.

De kromme voor  $\frac{1}{T} \frac{dU}{dT}$  tot  $T = 22.5$  geteekend, laat dan ook zien, dat eene extrapolatie naar  $T = 0$  wel geoorloofd zal zijn.

Het lijkt dus, dat we de waarde voor de chemische constante van Mej. Langen als zeker kunnen aannemen. Helaas is dit zelfde niet te zeggen van de traagheidsmomenten. De metingen van Sleator<sup>3)</sup> over de absorptie van waterdamp in het ultrarood die eene onverwacht groote hoeveelheid lijnen aan den dag gebracht hebben, doen, al zijn ze nog niet voldoende ontward, twijfelen, of aan bovenstaande waarden van de traagheids-

<sup>1)</sup> Pollitzer, ZS. f. Elektrochemie **19**, 514 (1913).

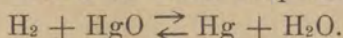
<sup>2)</sup> Nernst, Wolfskehl Vortrag. Göttingen 1913.

<sup>3)</sup> Sleator, Astrophys. Journ. **48**, 125 (1918).

momenten  $2.25 \cdot 10^{-40}$  en  $0.97 \cdot 10^{-40}$  eene groote mate van zekerheid is toe te schrijven. Wellicht zal het mogelijk blijken uit genoemde metingen meer betrouwbare waarden af te leiden.

### Samenvatting der experimenten die eene bevestiging van het Nernst-theorema leveren.

Vragen we nu, in hoeverre het mogelijk is, het Nernst-theorema te onderzoeken voor systemen, waar gassen optreden, dan is er eigenlijk slechts één voorbeeld aan te geven, waar alle gegevens nauwkeurig genoeg bekend zijn, om eene toetsing mogelijk te maken. Dit is de reeds besproken reactie



Men kan zich namelijk op het standpunt stellen, dat de chemische constante van de zich eenatomig gedragende waterstof theoretisch berekenbaar is en dan omgekeerd het evenwicht berekenen. Waar nu de door Kohner en Winternitz uit genoemde reactie berekende chemische constante binnen de experimenteele fout overeenkomt met de theoretische waarde, kan men dus omgekeerd besluiten, dat het met behulp van het Nernst-theorema berekende evenwicht voldoende overeenkomt met het experimenteel gevondene.

De omstandigheid, dat de chemische constanten van twee en meeratomige gassen nog zeer onvolkomen bekend zijn, maakt voor de meeste reactie's eene toetsing van het theorema onmogelijk. Zoodra bijv. de chemische constante van zuurstof nauwkeurig bekend zal zijn, zal het wellicht gelukken een mooi experimenteel bewijs van het Nernst-theorema te vinden in de dissociatie van  $\text{H}_2\text{O}$ . Hier zijn immers zoowel het evenwicht als de benodigde calorische gegevens zeer nauwkeurig bekend. Door Mej. Langen<sup>1)</sup> is weliswaar langs zeer verschillende wegen de chemische constante van zuurstof berekend; daar echter de hoogste en laagste waarden die zij opgeeft 0.4 van elkaar verschillen, is eene berekening van het evenwicht niet met nauwkeurigheid door te voeren.

Bij andere reactie's is in vele opzichten de onzekerheid nog grooter.

<sup>1)</sup> A. Langen, ZS. f. Elektrochemie 25. 25 (1919).

Men zal dus in het algemeen het onderzoek van een gas-evenwicht ter bevestiging van het Nernst-theorema op twee wijzen kunnen ondernemen. Men kan namelijk uitgaan van chemische constanten die men bepaald heeft uit dampdrukevrijheden van de aan het gasevenwicht deelnemende stoffen; dan kan men het Nernst-theorema alleen toetsen. Men kan echter ook uitgaan van chemische constanten die men met behulp der traagheidsmomenten van het molecuul uit de theoretische formule heeft berekend; dan toetst men Nernst-theorema en quantentheorie beide.

We zullen nog in het kort die reactie's zoowel in gecondenseerde systemen, als in geheel of gedeeltelijk gasvormige, samenvatten, waarvan wij kunnen zeggen, dat zij aan de geldigheid van het Nernst-theorema een grooten steun geven.

1.  $\text{Pb} + 2 \text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$  (p. 32).
2.  $\text{Hg} + \text{AgCl} = \text{Ag} + \text{HgCl}$  (p. 33).
3.  $\text{Pb} + 2\text{HgCl} = 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$  (p. 33).
4.  $\text{H}_2 + \text{HgO} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$  (p. 43, 47).

In het algemeen gelooven wij te kunnen besluiten, dat voor die reactie's, waarvoor alle gegevens met groote nauwkeurigheid bekend waren, het Nernst-theorema bevestigd werd en dat, indien de overeenstemming tusschen het theorema en de ervaring te wenschen overliet, dit in den regel terug te brengen was tot onvoldoende nauwkeurigheid in de benoodigde gegevens.

### Eenige dampdrukformules.

Daar, zooals wij op pag. 39 zagen, slechts van weinige stoffen de benoodigde calorische gegevens voldoende bekend zijn, om te komen tot de opstelling der dampdrukformule:

$$\log \pi = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T - \int_0^T \frac{\int_0^T c_{\text{sol.}} dT}{RT^2} dT + C, \quad (1)$$

hebben Nernst en anderen getracht benaderingsformules op te stellen.

Eene door Nernst veel gebruikte formule is:

$$\log_{10} p = -\frac{\lambda_0}{4.571 T} + 1.75 \log_{10} T - \frac{\varepsilon}{4.571} T + k. \quad (2)$$

Deze formule komt tot stand, indien men in de gemodificeerde formule van Clausius-Clapeyron<sup>1)</sup>

$$\frac{d \log p}{dT} = \frac{\lambda}{R T^2 \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right)}$$

waarin  $\pi_0$  de critische druk, substitueert

$$\lambda = (\lambda_0 + 1.75 R T - \varepsilon T^2) \left(1 - \frac{p}{\pi_0}\right).$$

Dit onderstelt, dat de specifieke warmte der vaste stof eene lineaire functie der temperatuur is en dat voor  $T = 0$   $c_p - c_{sol.} = 1.75 R$ , inplaats van  $\frac{5}{2} R$ , hetgeen in strijd is met de desbetreffende theoriën en metingen.

Verder zou  $\varepsilon = \left[ \frac{d}{dT} (c_p - c_{sol.}) \right]_{T=0}$  moeten zijn. Voor

$\varepsilon \neq 0$  is dit niet het geval, daar  $c_p$  van de temperatuur onafhankelijk is en  $c_{sol.}$  nul wordt als  $T^3$ . De specifieke warmte der vaste stof zou dus moeten worden voorgesteld door eene uitdrukking  $c_{sol.} = \alpha T$ , hetgeen in het algemeen stellig niet vervuld is. Er is dus aan de coëfficiënten van formule (2) niet veel theoretische beteekenis toe te kennen; ze hebben een empirisch karakter.

Het is dus niet juist, indien Nernst deze formule (2) volkomen algemeen wil laten doorgaan „von den tiefsten Temperaturen bis zum kritischen Punkt“.<sup>2)</sup>

Het behoeft nauwelijks vermelding, dat de constante  $k$  van deze formule en de chemische constante totaal verschillende grootheden zijn.

Toch is het wel mogelijk onder bepaalde omstandigheden en voor bepaalde stoffen benaderingsformules te gebruiken. Beschouwen we daartoe formule (1) pag. 55.

Voor zeer lage temperaturen zal de integraal zeer klein zijn ten opzichte der andere termen, indien tenminste de speci-

<sup>1)</sup> Nernst, Wärmesatz pag. 108.

<sup>2)</sup> Nernst, Wärmesatz pag. 108.

fieke warmte der betreffende stof bij die temperaturen niet te groot blijft en dus de karakteristieke temperatuur niet te laag is; men kan zich hiervan gemakkelijk overtuigen met behulp van de tabellen in de „Wärmesatz“ van Nernst. In den regel zullen echter bij deze lage temperaturen dampdrukken moeilijk te meten zijn. Als voorbeeld, waarvoor de formule geldt, moge waterstof genoemd worden. In dit geval zal de constante der formule

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T + C'' \quad (3)$$

niet al te zeer van de waarde der chemische constante afwijken.

Eene nog eenvoudiger dampdrukformule komt voor den dag, indien men met van der Waals stelt:

$$\frac{p}{\pi_0} = e^{f\left(1 - \frac{\theta_0}{T}\right)}$$

waarin  $\pi_0$  de kritische druk,  $\theta_0$  de kritische temperatuur en  $f$  eene grootheid is die veelal  $\frac{27}{8}$  is, voor sommige stoffen iets grooter.

$$\frac{p}{\pi_0} = e^{\frac{27}{8} - \frac{27}{8} \frac{\theta_0}{T}}$$

$$\log p = \frac{27}{8} + \log \pi_0 - \frac{27}{8} \frac{\theta_0}{T} = a + \frac{b}{T} \quad (4)$$

Voor toluol, helium voldoet deze formule vrij goed. Voor hoogere temperaturen en wel voor temperaturen, waarvoor men de wet van Dulong en Petit mag aannemen, is eveneens eene vereenvoudiging der dampdrukformule mogelijk.

Schrijven we de exacte formule (1):

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{C_p}{R} \log T + \frac{1}{RT} \int_0^T c_{sol.} dT - \frac{1}{R} \int_0^T \frac{c_{sol.}}{T} dT + C.$$

Dan zal voor hoogere temperaturen  $c_{sol.}$  constant worden; dat beteekent:



$$\int_0^T c_{\text{sol.}} dT = a + c_{\text{sol.}}^* T$$

en

$$\int_0^T \frac{c_{\text{sol.}}}{T} dT = b + c_{\text{sol.}}^* \log T.$$

als  $c_{\text{sol.}}^*$  de voor hogere temperaturen constante specifieke warmte is. Dus:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p}{R} \log T + \frac{a}{RT} + \frac{c_{\text{sol.}}^*}{R} - \frac{b}{R} - \frac{c_{\text{sol.}}^*}{R} \log T + C.$$

$$\log p = -\frac{\lambda_0 - a}{RT} + \frac{c_p - c_{\text{sol.}}^*}{R} \log T + \frac{c_{\text{sol.}}^* - b + CR}{R}. \quad (5)$$

De vorm der formule is dezelfde als die der formule (3) die slechts bij zeer lage temperaturen geldt, de beteekenis der verschillende termen is echter eene gansch andere.

Ondersteld is, dat de specifieke warmte van het gas zich bij de hogere temperaturen normaal blijft gedragen en dus het evenwicht niet beschouwd wordt in temperatuurgebieden, waar de specifieke warmte door het optreden van trillingsenergie te hoog gevonden wordt. Men moet deze benaderingsformule dus eveneens met alle voorzichtigheid toepassen. De wijze, waarop Tolman<sup>1)</sup> chemische constanten berekent, is in dat opzicht niet zonder bedenking.

Ook de formule van Nernst zal in vele gevallen eene zeer bruikbare blijken te zijn. Zoo geeft ze de dampdrukken van zuurstof tusschen  $T = 57$  en  $T = 90$  zeer goed weer.

$$\log p = -\frac{399}{T} + 1.75 \log T - 0.01292 T + 5.0527.$$

Alleen stelt de coëfficiënt van  $\frac{1}{T}$  niet meer de verdampingswarmte bij het absolute nulpunt voor; immers deze is volgens Mej. Langen<sup>2)</sup> bijna 2000 cal. inplaats van 399. Evenmin stelt 5.0527 de chemische constante van zuurstof voor. Nernst heeft den constanten van de door hem opgestelde vergelijking meer

<sup>1)</sup> Journ. of the Amer. Chem. Soc. **42**. 1185 (1920).

<sup>2)</sup> ZS. f. Elektrochemie **25**. 35 (1919).

beteekenis toegekend, dan ze wellicht verdienen, in zooverre hij in zijne „Grundlagen des neuen Wärmesatzes“ en zelfs in de laatste uitgave van zijne „Theoretische Chemie“ (1921) nog steeds een tabel geeft van deze zoogenaamde „conventioneele chemische constanten“. Zijne formule heeft een empirisch karakter en is met bepaalde constanten slechts binnen zekere, moeilijk aan te geven grenzen geldig. Hoezeer men door gebrek aan de noodige experimenteele gegevens soms gedwongen is van eene dergelijke benaderingsformule gebruik te maken, zal men zich zorgvuldig in acht moeten nemen voor mogelijk ongeoorloofde extrapolatie's.

Van eene aan die van Nernst analoge formule maakt Cederberg<sup>1)</sup> gebruik.

### Eenige opmerkingen over de afleiding van de theoretische uitdrukking der chemische constante.

Wij willen nog terugkomen op de theoretische afleiding der chemische constante. Deze afleiding heeft men op tweeërlei wijzen trachten uit te voeren.

De eene methode beschouwt het gas òf in evenwicht met zijn condensaat<sup>2)</sup>, òf in chemisch evenwicht met andere gassen, waarmede het reageeren kan.<sup>3)</sup> Stern maakt voor zijne moleculair-theoretische berekening van den dampdruk gebruik van de volgende beschouwing: Men stelle zich voor eene vaste eenatomige stof, waarin  $N_1$  atomen op regelmatige wijze aan evenwichtsstanden gebonden zijn; verwijderen de atomen zich eenigszins van dien evenwichtsstand, dan ontstaan krachten die ze weer naar dien stand terugtrekken. Deze vaste stof denke men zich in evenwicht met  $N_2$  atomen damp opgesloten in een volumen  $V$ . Denk nu een oogenblik alle  $N_1 + N_2$  atomen uit het volumen  $V$  verwijderd, dan kunnen we ons voorstellen, dat de  $N_1$  onstoffelijke evenwichtsstanden als punten, waarheen atomen getrokken kunnen worden, er nog altijd zijn. Vraag nu naar de waarschijnlijkheid, dat in het volumen  $V$  een atoom.

<sup>1)</sup> Cederberg, Die thermodynamische Berechnung chemischer Affinitäten. Berlin 1916.

<sup>2)</sup> Stern, Phys. ZS. **14**. 629 (1913); ZS. f. Elektrochemie **25**. 66 (1919).  
Tetrode, Versl. Kon. Akad. v. Wet. A'dam. **23**. 1110 (1915).

<sup>3)</sup> Ehrenfest, Versl. Kon. Akad. v. Wet. A'dam **28**. 906 (1920); Ann. d. Phys. **65**. 609 (1921).

dat men er in brengt in een der evenwichtsstanden zal terecht komen en naar de waarschijnlijkheid, dat het zal blijven rondvliegen in de ruimte die vroeger door de  $N_2$  atomen damp werd ingenomen, indien men bepaalde onderstellingen over de aantrekkingskrachten dichtbij de evenwichtsstanden en over de verdampingswarmte maakt. Bereken zoo de waarschijnlijkheid, dat in het volumen  $V$ ,  $N_1$  moleculen vaste stof en  $N_2$  moleculen damp aanwezig zijn.

Het is duidelijk, dat de manier, volgens welke de vaste stof opgebouwd wordt, zooals wij dit beschreven, sterk zal verschillen van de wijze, waarop zich in werkelijkheid eene vaste stof vormt. Intusschen komt het wel eenigszins overeen met de wijze, waarop men zich adsorptie tot stand gebracht denkt. Men kan zich echter ook met Nernst<sup>1)</sup> op het standpunt stellen, dat de waarde van de chemische constante volgens het theorema onafhankelijk moet zijn van het condensaat en van den aard van het beschouwde evenwicht.

Aldus kan men inzien, dat de waarde der chemische constante onafhankelijk zal zijn van het model der vaste stof dat men zich kiest en dus ook een model, zooals Stern dat gebruikt, de juiste waarde der constante moet leveren.

Intusschen moet opgemerkt worden, dat Tetrode langs principiëel denzelfden weg als Stern, doch met behulp van een aannemelijker model, met toepassing van statistische mechanica, eene werkelijk fraaiere afleiding gegeven heeft.

De andere methode beschouwt het gas op zichzelf en berekent zijne entropie uit de vergelijking  $S = k \log W$ , waarin  $W$  de thermodynamische waarschijnlijkheid<sup>2)</sup> is; deze laatste wordt met behulp der quantentheorie berekend. Deze methode is toegepast door Sackur<sup>3)</sup>, Tetrode<sup>4)</sup>, Planck<sup>5)</sup> enz, kortelings door Brody<sup>6)</sup>. Hierover zijn de volgende twee opmerkingen te maken. Indien men de chemische constante berekenen wil door het gas alleen te beschouwen, beweert men, dat de entropie van het gas eene bepaalde vastgelegde waarde heeft. Aan den

<sup>1)</sup> Nernst, *Wärmesatz* p. 138.

<sup>2)</sup> Planck, *Wärmestrahlung*, 1921 pag. 119.

<sup>3)</sup> Sackur, *Ann. d. Phys.* **36**. 958 (1911); **40**. 87 (1913); *Nernst-Festschrift* p. 405.

<sup>4)</sup> Tetrode, *Ann. d. Phys.* **38**. 434 (1912).

<sup>5)</sup> Planck, *Wärmestrahlung*, 1921 p. 204 enz.

<sup>6)</sup> Brody, *ZS. f. Physik* **6**. 79 (1921).

anderen kant stelt het Nernst-theorema de entropie van de vaste stof gelijk aan nul. Nu is echter de entropie van het gas reeds bepaald door de entropie van de vaste stof bij het absolute nulpunt, zoodat men dus moet onderzoeken, of beide beweringen met elkaar kloppen. Is dit werkelijk het geval, dan rijst de vraag, hoe dit eigenlijk mogelijk is. Verder wordt de juiste uitkomst voor de chemische constante alleen daardoor verkregen, dat men bij de berekening der thermodynamische waarschijnlijkheid twee configuratie's van het gas die alleen daarin van elkaar verschillen, dat twee moleculen hunne plaats verwisseld hebben, als identiek beschouwt en ze dus in de sommatie over alle configuratie's als ééne configuratie beschouwt. Dat men echter twee zulke toestanden werkelijk als verschillend moet beschouwen, ziet men bijv. uit de afleiding der verdeelingswet van Maxwell<sup>1)</sup>. Zoodoende hebben alle genoemde afleidingen met elkaar gemeen, dat op een gegeven oogenblik eene deeling door  $N!$  voorgeschreven wordt, zonder welke het juiste resultaat niet zou verkregen worden. Deze deeling is voorloopig volkomen onbegrijpelijk. Het schijnt ons echter toe, dat het eveneens voorbarig zijn zoude, de genoemde afleidingen als foutief ter zijde te stellen en er verder geene aandacht aan te schenken. Het kan niet louter toeval zijn, dat al deze toch ook onder elkaar weer verschillende methoden zonder onderscheid en soms op vrij eenvoudige wijze het juiste theoretische resultaat geven. Aan den anderen kant schijnt het niet mogelijk op dit punt verder te komen met den tegenwoordigen stand der theorie. Vermoedelijk zal ons eens de algemeene quantentheorie kunnen ophelderen, wat nu als onbegrijpelijk moet aangemerkt worden.

---

<sup>1)</sup> Zie bijv. Ehrenfest Enc. d. math. Wiss. IV Art. 32 § 12 b.

## Hoofdstuk IV

### Het Nernst-theorema voor gassen en oplossingen.

#### Gasontaarding.

Op pag. 35 zijn wij niet nader ingegaan op de vraag, hoe een gas zich bij het absolute nulpunt gedraagt, hoe in de buurt van die temperatuur zijne toestandsvergelijking, hoe zijne soortelijke warmte is. We behoeften hiernaar niet te vragen, daar het onze bedoeling was het evenwicht eener gasreactie te berekenen en we daarvoor slechts gebruik maakten van het entropieverschil tusschen een gas bij eindige temperatuur en zijn condensaat bij het absolute nulpunt. Daar wij dezen overgang maakten door de vaste stof eerst te verwarmen en daarna te verdampen, was hiervoor het gedrag van het gas bij het absolute nulpunt onverschillig. We stellen dus vast, dat het mogelijk is, een gasevenwicht te berekenen met behulp van het Nernst-theorema voor gecondenseerde systemen, al zou in het absolute nulpunt de overgang vast-gas met eene eindige entropieverandering samengaan.

We willen echter, gezien het feit, dat het Nernst-theorema van zoo fundamenteel belang is, de algemeene geldigheid hiervan aannemen en zien, in hoeverre de klassieke gaswetten die de geldigheid van het theorema tegenspreken moeten veranderd worden.

Beginnen we met op te merken, dat geen van de theoriën dienaangaande voldoende gegrondvest mag heeten; de quantentheorie voor gassen bestaat nog niet. Verder heeft het aanpoppingen om experimenteele afwijkingen der klassieke gaswetten te vinden, weliswaar niet ontbroken; men kan echter zeggen, dat tot de laagste waterstofftemperaturen geen afwijkingen gevonden zijn (pag. 36).

De toestandsvergelijking voor ideale gassen is:

$$pv = RT, \quad (1)$$

terwijl de energie wordt berekend uit:

$$U = c_v T + \text{constante.} \quad (2)$$

Hieruit volgt voor de entropie:

$$S = c_v \log T + R \log v + S_0. \quad (3)$$

Stelt men de entropie van het condensaat nul, dan is volgens pag. 40  $S_0$  eene eindige grootheid. Volgens (3) wordt dan de entropie van het gas voor  $T=0$  negatief oneindig. Dit is dus strijdig met het Nernst-theorema. Wil men nu het theorema behouden, dan moet:

1. eene nieuwe toestandsvergelijking aan de voorwaarde voldoen, dat de uitzettings- en spanningscoëfficiënten voor  $T=0$  nul zijn,
2. de specifieke warmte van het gas nul worden van eene orde hooger dan de eerste,
3. indien men hieruit de entropie van het gas berekent voor eene temperatuur en eenen druk, waarbij het gas zich ideaal gedraagt, men eene uitdrukking krijgen van den vorm:

$$S = c_v \log T + R \log v + S_0.$$

Berekent men uit deze  $S_0$  de chemische constante  $C'$ , dan zal deze grootheid denzelfden vorm moeten hebben, als berekend is door Sackur-Stern-Tetrode.

Reeds sinds 1911 heeft men getracht voor gassen eene quantentheorie op te stellen. Wij noemen hier Sackur, Tetrode, Planck, Keesom, Lenz, Sommerfeld, Scherrer e. a. De moeilijkheid die zich hierbij voordoet komt neer op de omstandigheid, dat de moleculen van een gas eene translatiebeweging hebben en het tot nu toe alleen gelukt is rotatie- of trillingsbewegingen te quantiseeren, verder, dat een gasmolecuul niet zooals een deeltje in een vast lichaam aan eene bepaalde evenwichtsplaats gebonden is, maar vrij rondvliegt, zoodat eene voor het quantiseeren wenschelijke indeeling van het door het gas ingenomen volumen in volumenelementen van bepaalde grootte, vrij willekeurig schijnt. Wij willen op de tegenwerpingen die tegen de bedoelde theoriën te maken zijn, niet ingaan en verwijzen hiervoor naar een opstel van Lorentz<sup>1)</sup> (zie over de deeling door  $N!$  pag. 62).

Ook door Nernst<sup>2)</sup> is eene theorie der „gasontaarding“ opgesteld. Deze is eveneens niet juist, daar ze tot eene formule voor de chemische constante leidt welke eenigszins afwijkt van

<sup>1)</sup> Lorentz, Versl. K. A. v. Wet. A'dam, 23. 515 (1914).

<sup>2)</sup> Nernst, Wärmesatz p. 163.

de theoretische formule die geacht mag worden onomstootelijk vast te staan.

Nernst stelt als toestandsvergelijking:

$$p v = R T \frac{\frac{h \nu}{k T}}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}}, \quad (4)$$

als energievergelijking

$$U = \frac{3}{2} N \frac{h \nu}{e^{-\frac{h \nu}{k T}} - 1} + \frac{3}{2} N h \nu, \quad (5)$$

waarin  $\nu$  bepaald is door de betrekking:

$$\nu = \frac{h N^{\frac{2}{3}}}{4 \pi m v^{\frac{2}{3}}}, \quad (6)$$

als  $m$  de massa van het atoom is.

Men verifieert gemakkelijk, dat voor hooge temperaturen en groot volumen de klassieke uitdrukkingen (1) en (2) van pag. 63 uit (4) en (5) volgen.

In het absolute nulpunt wordt (4) met (6):

$$p_{T=0} = \frac{N h \nu}{v} = \frac{N^{\frac{5}{3}} h^2}{4 \pi m v^{\frac{5}{3}}}.$$

Voor elk eindig volumen is dus de druk in het absolute nulpunt eindig en van de temperatuur onafhankelijk, zooals het Nernst-theorema verlangt. Verder is:

$$U_{T=0} = \frac{3}{2} N h \nu,$$

dus is de specifieke warmte  $c_v = 0$  voor  $T = 0$ .

Voor de entropie berekent men

$$S = \frac{3}{2} R \left[ \frac{h \nu}{k T} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}}} - \log \left( e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1 \right) \right].$$

In het absolute nulpunt vindt men dan werkelijk:

$$S_{T=0} = 0.$$

Daarentegen vindt men voor de chemische constante:

$$\log_{10} \frac{(4 \pi m k)^{\frac{3}{2}} k}{e h^3}$$

inplaats van de formule van pag. 39.

### Vaste oplossingen.

Ten slotte willen we de geldigheid van het Nernst-theorema bespreken voor oplossingen. Zooals bekend is, treedt in de uitdrukking voor de entropie van eene oplossing een van de temperatuur onafhankelijke term op. Men kan dezen term gemakkelijk vinden, als men de componenten der oplossing door isotherme distillatie mengt. Gaan we uit van twee componenten en wel van  $c$  molen van den eersten en  $(1-c)$  molen van den tweeden component, dan is de entropievermeerdering bij het mengen:

$$R \left[ c \log \frac{1}{c} + (1-c) \log \frac{1}{1-c} \right].$$

Men zou zeggen, dat deze beschouwingswijze ook bij de allerlaagste temperaturen en het absolute nulpunt te houden is, dat dus de bedoelde term zeker onafhankelijk is van de temperatuur en dus ook bij het absolute nulpunt eene eindige entropieverandering aan de menging verbonden is. Dit zou in strijd zijn met het Nernst-theorema in zijn meest algemeenen vorm. Vooral Planck<sup>1)</sup> en Einstein<sup>2)</sup> hebben dit bezwaar langen tijd ingebracht tegen de geldigheid van het theorema. Door Stern<sup>3)</sup> is echter aangetoond, hoe de bedoelde term slechts in schijn van de temperatuur onafhankelijk is en men wel kan inzien, hoe deze bij het absolute nulpunt verdwijnt. Stellen we ons een kristal der vaste oplossing voor. De moleculen erin zullen eene bepaalde rangschikking vertoonen. Permuteer nu ongelijksoortige moleculen met elkaar en vat alle mogelijke permutatie's die van het kristal mogelijk zijn in het oog. Men kan dan waarschijnlijk maken, dat in het absolute nulpunt de energie van al deze permutatie's iets verschillend moet zijn en dat er dus slechts ééne rangschikking is die eene

<sup>1)</sup> Planck, *Thermodynamik* p. 284 (1921).

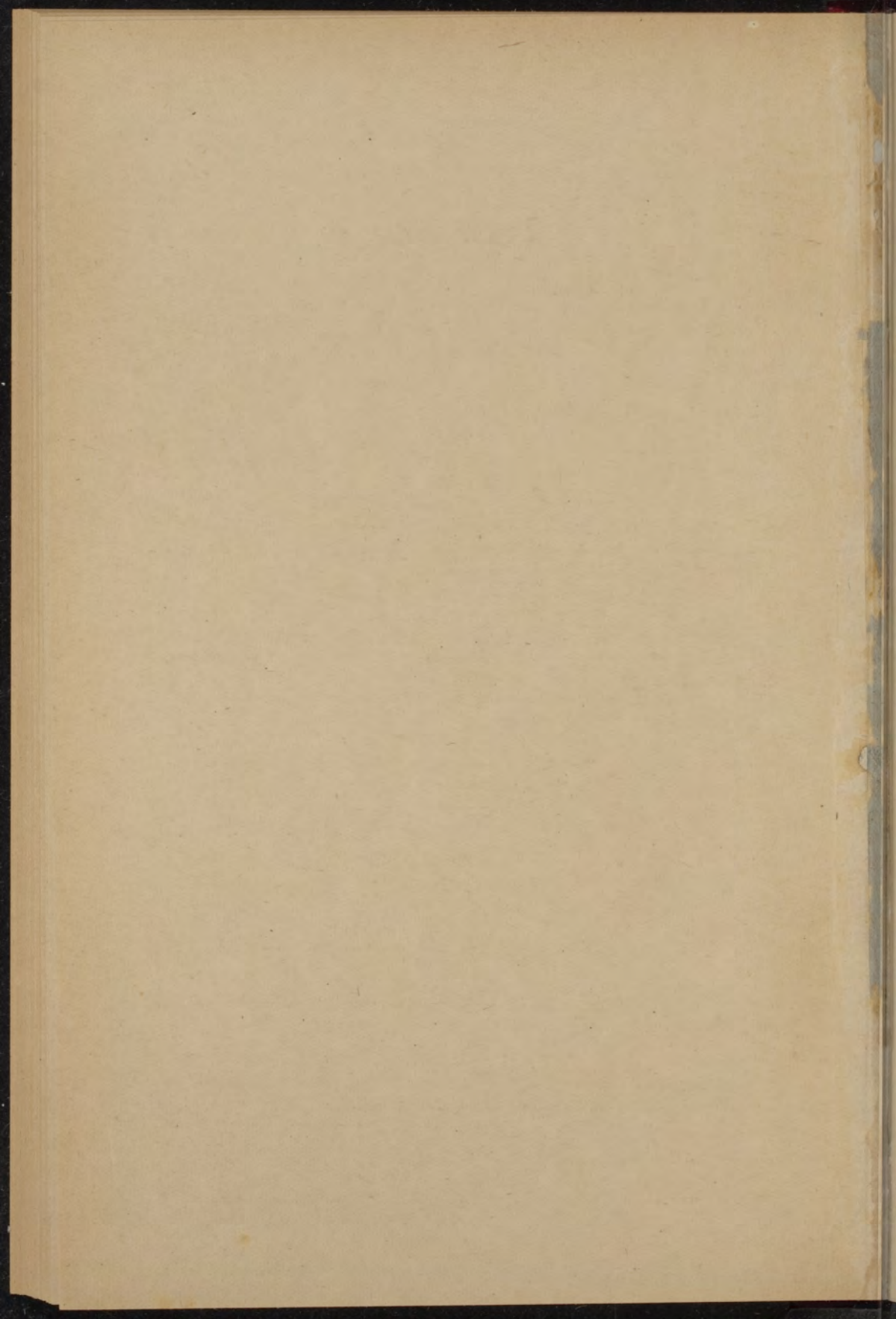
<sup>2)</sup> Einstein, *Congrès Solvay* 1913, Paris 1921, p. 296. 297.

<sup>3)</sup> Stern, *Ann. d. Phys.* **49**, 823 (1916).



kleinere energie heeft, dan alle andere rangschikkingen. Men zou al deze verschillende permutatie's kunnen opvatten als chemisch verschillende verbindingen, waarvan er bij het absolute nulpunt slechts ééne en wel die met de kleinste energie stabiel is. Evenals bij  $T = 0$  alle chemische evenwichten geheel verschoven zijn naar de componenten met kleinste energie, is dit ook het geval bij de verschillend mogelijke kristalrangschi-kingen d. w. z.: Bij het absolute nulpunt zal slechts de ééne rangschikking van kleinste energie voorkomen; de vaste oplossing gedraagt zich als eene enkelvoudige vaste stof en daar voor deze laatste het Nernst-theorema geldt, geldt het ook voor oplossingen.

---



## Stellingen.

### I.

Het is mogelijk een perpetuum mobile van de tweede soort te construeeren door middel van een kringproces tusschen eene eindige temperatuur en het absolute nulpunt.

Nernst, Wärmesatz p. 73.

### II.

Er bestaat geen absolute entropie.

Planck, Wärmestrahlung 1921, Titel Hoofdstuk V.

### III.

Het verdient aanbeveling, bij de opstelling eener dampdrukformule aan de hand van experimenteele gegevens den term met  $\log T$ , zooals deze in de theoretische formule voorkomt, niet weg te laten, daar dit de mogelijkheid van extrapolatie moet verminderen.

### IV.

Het niet-optreden van chemische verbindingen of van associatie in een binair mengsel is in het algemeen wel noodzakelijke, geen voldoende voorwaarde voor een lineair verloop der  $p$ - $x$  kromme.

Dolezalek ZS. f. phys. Chemie 98. 395 (1921) en vorige publicatie's.

### V.

De onbruikbaarheid van het Weston-normaal-element volgens voorschrift van de „International conference on electrical units“ beneden  $12^{\circ} \text{C}$ . wordt door de proeven van Cohen en Moesveld niet aangetoond.

ZS. f. phys. Chemie 95. 285 (1920).

### VI.

De hypothese van Zsigmondy betreffende het colloïde gedrag van uiterst verdunde oplossingen van radioactieve stoffen is ondanks de proeven van Paneth en Horovitz moeilijk te aanvaarden.

Kolloïd-Zeitschrift 13. 304 (1913).

### VII.

De hechtheid der binding tusschen twee koolstofatomen neemt met hunne verzadiging af.

### VIII.

De wijze waarop Weinberg de verbrandingswarmte van koolwaterstoffen berekent, is aan ernstige bedenking onderhevig.

Ber. d. D. chem. Ges. 52. 1501 (1919).

## IX.

De formuleering die Brönsted geeft van „ideale geconcentreerde oplossingen“ is te verkiezen boven die van Nernst.

Nernst, Theoretische Chemie p. 172 (1921).

## X.

De bedenkingen van D. L. Chapman en H. J. George tegen de theorie der dissociatie van electrolyten van Ghosh missen allen grond en berusten op eene foutieve toepassing der kinetische gastheorie.

Phil. Mag. 41. 799 (1921).

## XI.

Indien de dampdruk-kromme van eene bepaalde stof voor voldoende lage temperaturen bekend is, is het voor de berekening van het traagheidsmoment van het molecuul niet noodig, met Eucken eene hypothese in te voeren over het verloop der rotatiewarmte.

ZS. f. Elektrochemie 26. 377 (1920).

## XII.

Chemische constanten die berekend zijn uit een verdampingsevenwicht en die, als gevolg van het optreden van hoogere quantentoestanden in vaste stof of gas, zouden afwijken van de normale waarde, bewijzen niets tegen de geldigheid van het Nernst-theorema.

Schottky, Phys. ZS. 22. 1 (1921).  
Phys. ZS. Nachtrag.

## XIII.

Voegt men bij een in water gebracht amphoteer oxyd met zuur resp. basisch karakter klimmende hoeveelheden zuur resp. base, dan gaat de oplosbaarheid van het oxyd door een minimum.

## XIV.

Phosphorigzuur bezit de structuurformule:  $P(OH)_3$ .

## XV.

De scheiding van Li en K in den vorm van chloriden door middel van pyridine verdient de voorkeur boven die met amylalcohol.

## XVI.

In analogie met de formule van Meyer en Wachter voor o-jodoso-benzoëzuur (o-hydroxyjoodbenzoëaat) kan men voor o-jodobenzoëzuur eene heterocyclische formule aannemen.

Willgerodt, Die org. Verb. mit mehrwertigem Jod, p. 135.

## XVIII.

Het bestaan van een tusschenproduct met ketenoïde structuur bij de vorming van acetylazijnester uit azijnester en natrium is onwaarschijnlijk.

Schröter, Ber. d. D. chem. Ges. 49. 2706 (1906).

