Trautz, Max; Heidelberger Akademie der Wissenschaften / Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse [Hrsg.]: Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse: Abteilung A, Mathematisch-physikalische Wissenschaften (1913, 2. Abhandlung): Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme von Gasen
Heidelberg, 1913 Seite 4

wenn man mit der klassischen Gastheorie rechnet, sich zu $^3/_2$ R berechnen und unabhängig sein von der Temperatur.

Weiter muß ihre Umwandlung in die „Wärmemodifikation", das ist die Gesamtheit aller nicht polymerisierten, nicht dissoziierten und nicht anderweit isomerisierten Moleküle des Stoffs unter Wärmeverbrauch verlaufen zufolge dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Diese Wärmetönung soll also positiv sein für die entgegengesetzte Umwandlung und der Betrag, der ihr dann zukommt beim absoluten Nullpunkt, heiße Q_0.

Insoweit, als das Gasgesetz $pv = nRT$ gilt, wird weiterhin das thermodynamische Massenwirkungsgesetz gelten müssen und die Gleichung der VAN T'HOFF'schen Reaktionsisochore, gleichfalls zufolge dem zweiten Hauptsatz.

Die Möglichkeit von Polymerisationen und Dissoziationen wird durch die hier zugrunde gelegte Isomerisation nicht berührt. Sie können stattfinden oder auch nicht. Die gegenseitige Umwandlung von Kältemodifikation und Wärmemodifikation wird definiert als eine ohne Volumänderung einhergehende Isomerisation. Ihr entspricht also die Massenwirkungsformel, die sich auf die Gesamtmenge 1 Mol bezieht:

$$\frac{x}{1-x} = K = f(T). \qquad (1)$$

Da die spezifischen Wärmen der Gase bei tiefen Temperaturen anscheinend augenblicklich ihre neuen Werte annehmen, so ist eine zweite Annahme erforderlich, nämlich die, daß die gegenseitige Umwandlung der beiden thermischen Isomeren stets unmeßbar rasch erfolge. Da es sich um einen intramolekularen Vorgang handelt, so ist diese Annahme nicht zu kühn. Dann also ist die Gültigkeitsbedingung der Gleichung 1) stets erfüllt.

Da es nun kein Mittel gibt, das Mengenverhältnis der beiden Isomeren bei konstanter Temperatur zu verändern, so kann man nur durch Prüfung der Temperaturabhängigkeit von K am Experiment zu einer Prüfung der beiden Grundannahmen auf ihre Brauchbarkeit gelangen. K wird als Temperaturfunktion dargestellt durch die Isochorengleichung:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \qquad (2)$$

UNIVERSITÄTS-BIBLIOTHEK HEIDELBERG
http://digi.hadw-bw.de/view/sbhadwmnkl_a_1913_2/0004
© Heidelberger Akademie der Wissenschaften
HEIDELBERGER AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN