

II. Vorlesung.

Die Entropie und ihre Bedeutung bei den Gasreaktionen.

Der Ausdruck:

$$A = U - q, \quad 1)$$

den wir in der vorigen Vorlesung behandelt haben, besaß in dem erläuterten Falle einer Gasexpansion eine besonders einfache Gestalt, weil die Gesamtenergie des Gases bei isothermer Expansion sich nicht ändert, die Größe U also Null ist.

Im Falle der chemischen Reaktion ist, wie wir sahen, für U Wärmetönung u. Temperatur. die Wärmetönung Q zu setzen. Diese Angabe ist indessen noch nicht bestimmt genug. Klar ist zunächst, daß die Wärmetönung bei der Reaktionstemperatur gemeint ist. Die Wärmetönung der chemischen Reaktion ändert sich nun gemeinhin mit der Temperatur. Die Größe der Änderung hängt, wie Kirchhoff gezeigt hat, von den spez. Wärmen der beim Umsatz verschwindenden und entstehenden Stoffe ab. Nehmen wir an, daß es möglich wäre, die Reaktionen der gasförmigen Stoffe bis zum absoluten Nullpunkt hinab auszuführen, ohne daß die Gase in ihrer Formart eine Änderung erlitten oder auch nur ihre idealen Eigenschaften einbüßten, so würden wir bei dieser untersten Grenztemperatur eine Wärmetönung Q_0 finden, die mit der bei der Temperatur T beobachteten Wärmetönung durch eine einfache Überlegung zu verknüpfen ist. Denken wir uns nämlich die Reaktion unter Gewinn der Wärme Q_T bei T^0 ausgeführt und die entstehenden Produkte zum absoluten Nullpunkt abgekühlt, so erhalten wir ebensoviel Wärme, als wenn wir die zum Umsatz bestimmten Stoffe vor der chemischen Verwandlung auf den absoluten Nullpunkt bringen und danach bei dieser Temperatur die Reaktion unter Gewinn der Wärme Q_0 geschehen lassen.

Ist $c_{\text{ent. } (0, T)}$ die mittlere spez. Wärme der entstehenden Stoffe zwischen 0^0 und T^0 , so ist der Wärmegewinn bei dem ersten Vorgehen $Q_T + c_{\text{ent. } (0, T)} T$ und beim zweiten, wenn $c_{\text{versch. } (0, T)}$ die mittlere spez. Wärme der verschwindenden Stoffe zwischen 0^0 und T^0 bedeutet, $c_{\text{versch. } (0, T)} T + Q_0$; daraus folgt

$$Q_T = Q_0 + T(c_{\text{versch. } (0, T)} - c_{\text{ent. } (0, T)}) \dots 2)$$

Wärmekapazität, mittlere und wahre spez. Wärme.

Hier ist ein Wort über mittlere und wahre spez. Wärmen und über das Verhältnis von Wärmekapazität und spez. Wärme zu sagen. Die Wärmekapazität ist am einfachsten zu beschreiben als die Wärmemenge, welche in die Einheitsmasse eines Stoffes hineinfließen muß, um seine Temperatur um 1^0 zu erhöhen. Bezeichnet man eine Wärmemenge, die zur Erwärmung der Einheitsmasse eines Stoffes dient, mit w , so ist diese Definition gleichbedeutend mit der schärferen Angabe, daß die Wärmekapazität gleich dw/dT ist, d. h. gleich dem Quotienten aus einer zugeführten winzigen Wärme, geteilt durch den Temperaturanstieg, den sie bewirkt. Dieselbe Größe nennt man auch die wahre spez. Wärme der Einheitsmasse bei T^0 . Genau betrachtet, ist die spez. Wärme freilich eine Verhältniszahl aus dem eben erläuterten Werte dw/dT und aus dem Werte dw'/dT für eine Normalsubstanz. Indem man aber als Normalsubstanz 1 g Wasser von 15^0 annimmt, für welches dw'/dT den Wert eins hat, bewirkt man, daß beide Größen gleich werden. Die Ausdrücke werden auch in der Tat einer für den andern gebraucht.¹⁾ Bezeichnen wir die wahre spez. Wärme mit c_w , so ist danach

$$c_w \cdot dT = dw \dots 3)$$

oder — da wir hier, wo keine Wärmearbeitsprozesse sondern reine Wärmeübergänge von einem zum andern Stoffe behandelt

¹⁾ Z. B. bei Wüllner, Lehrbuch der Experimentalphysik Bd. II, 5. Aufl., Leipzig 1896, S. 169. Th. W. Richards (Z. f. physik. Chemie 36 (1901) 358 legt Gewicht auf die strenge Definition der Wärmekapazität (als Wärme: Grade) und schlägt zugleich vor, als Einheit der Wärmekapazität diejenige Kapazität zu nehmen, die von 1 Joule (d. h. 1 Wattsekunde oder 10^7 Erg) um 1^0 C erwärmt wird. Diese Kapazität nennt er 1 Mayer und ihr Tausendfaches 1 Kilomayer. Dieser Vorschlag paßt in ein System der Wärmemessung, das Ostwald in der dritten Auflage seines Grundrisses der allgemeinen Chemie durchgeführt hat, nach welchem als Einheit der Wärmemenge nicht mehr die Kalorie, sondern das kalorische Äquivalent des Joule gelten soll. Das System bedeutet vom theoretischen Standpunkt eine Vereinfachung, hat aber bisher keinen Anklang gefunden.

werden, auch gleichgut die Temperatur in Celsiusgraden rechnen dürfen —

$$c_w dt = dw \dots \dots \dots 3a)$$

Integrieren wir diesen Ausdruck von 0° C bis t° C oder von absol. 0 bis T , so erhalten wir

$$w_{(0,T)} = \int_0^T c_w \cdot dT = c_m(0,T) \cdot T \dots \dots \dots 4)$$

oder

$$w_{(0,t)} = \int_0^t c_w \cdot dt = c_m(0,t) \cdot t \dots \dots \dots 4a)$$

Hier bezeichnet $c_m(0,T)$ die mittlere spez. Wärme zwischen 0° der absoluten Skala und T° ; $c_m(0,t)$ die mittlere spez. Wärme zwischen 0° C und t° C. Beide Werte brauchen keineswegs miteinander übereinzustimmen. Sie sind untereinander und zugleich mit c_w identisch, wenn c_w bei allen Temperaturen denselben Wert hat. Ist hingegen c_w bei verschiedenen Temperaturen verschieden groß, so sind auch alle drei Größen (c_w , $c_m(0,t)$, $c_m(0,T)$) voneinander verschieden. Die einfachste Abhängigkeit der wahren spez. Wärme von der Temperatur besteht, wenn gilt:

$$c_w = a + bt \dots \dots \dots 5)$$

Ersetzen wir hier t durch $T - 273$, so erhalten wir

$$c_w = a + bT - b273.$$

Bezeichnen wir

$$a - b \cdot 273 = a'$$

so können wir auch schreiben

$$c_w = a' + bT \dots \dots \dots 5a)$$

Im ersten Falle finden wir aus 4a) und 5)

$$\int_0^t c_w dt = \int_0^t (a + bt) dt = (a + \frac{1}{2}bt) \cdot t \dots \dots \dots 6)$$

im zweiten aus 4) und 5a)

$$\int_0^T c_w dT = \int_0^T (a' + bT) dT = (a' + \frac{1}{2}bT) \cdot T \dots \dots \dots 6a)$$

Durch Vergleich von 5), 6) und 4a) folgt

$$c_m(0,t) = a + \frac{1}{2}bt$$

und

$$c_w = a + bt$$

andererseits aus 5a), 6a) und 4)

$$c_m(0,T) = a' + \frac{1}{2}bT$$

$$c_w = a' + bT.$$

Wenn also die wahre spez. Wärme eine lineare Funktion der Temperatur darstellt, so ist die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und der betreffenden Temperatur nur dadurch von ihr unterschieden, daß ihr zweites Glied halb so groß ist. Wir werden im Fortgang unserer Vorlesung viele Gelegenheit haben, von diesen Formeln Gebrauch zu machen¹⁾. Hier wollen wir nur noch darauf hinweisen, daß die mittlere spez. Wärme zwischen 0 und T nach 4) betrachtet werden kann als die Wärme w , die erforderlich ist, um die Einheitsmasse eines Stoffes vom absol. Nullpunkt auf T zu erwärmen, geteilt durch die Temperatur T , also w/T . Wir werden weiterhin bei unseren Angaben die spez. Wärmen im allgemeinen nicht auf die üblichste Einheitsmasse, das Gramm, bezogen angeben, sondern als Produkt aus der spez. Wärme pro Gramm, multipliziert mit dem Molekulargewicht. Wir bezeichnen dies als die spez. Wärme pro Mol. Ostwald verwendet dafür den Ausdruck »Molekularwärme«.

Wärmetönung
bei konstantem
Druck und bei
konstantem
Volumen.

Kehren wir zu der Ausgangsbetrachtung zurück, so ist die Wärmetönung der Gasreaktion in zweiter Linie davon abhängig, ob die Reaktion bei konstantem Druck oder konstantem Volumen vorgenommen wird. Die Abweichung, welche die Wärmetönung bei konstantem Drucke von der bei konstantem Volumen aufweist, schreibt sich daher, daß bei der Umsetzung unter Volumenvergrößerung Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet oder bei Volumenverminderung von der Atmosphäre gewonnen wird. Diese Arbeit ist, wie aus der Thermochemie bekannt ist, und schon in der ersten Vorlesung erwähnt wurde, $p v \cdot \Sigma \nu'$ oder $RT \cdot \Sigma \nu'$, wo $\Sigma \nu'$ die Summe aller Molekülzahlen bedeutet (die Molekülzahlen der verschwindenden Stoffe negativ genommen). Für unsere Betrachtungen haben wir beschlossen, die Arbeitsleistungen der chemischen Reaktion bei konstantem Volumen zugrunde zu legen. Danach sind auch die Wärmetönung Q_T und die spez. Wärmen in Gleichung 2 bei konstantem Volumen zu nehmen. Auf das Mol bezogen, ist die spez. Wärme eines (idealen) Gases bei konstantem Druck um R (d. i. 1,98) größer als bei konstantem Volumen. Bezeichnen wir die in der Gleichung 2) auftretende Differenz der Kürze wegen mit σ , indem wir vorerst annehmen, daß σ bei allen Temperaturen denselben Wert hat, und fügen wir, zum Zeichen, daß die Werte, deren Differenz

¹⁾ Die Umrechnung eines Wertes $c_m(0, t)$ in $c_m(0, T)$ wird in der vierten Vorlesung an einem praktischen Beispiel erläutert.

durch diesen Buchstaben dargestellt ist, bei konstantem Volumen gelten, den Index v zu, so erhalten wir

$$U = Q_T = Q_0 + \sigma_v T \dots \dots \dots 7)$$

und aus 1)

$$A = Q_0 + \sigma_v T - q.$$

Wir wollen nun die »latente Wärme der chemischen Reaktion« q , deren Zusammenhang mit der Temperatur wir in der ersten Vorlesung beleuchtet haben, unter einem neuen Gesichtspunkte betrachten. Wir haben den einfachen Fall (Vorlesung I, Gleichung 26) kennen gelernt:

$$\frac{q}{T} = \frac{q'}{T'}$$

Legen wir dem Quotienten q/T das Zeichen S bei, so können wir 1) bzw. 7) allgemein schreiben:

$$A = U - TS = Q_0 + \sigma_v T - TS \dots \dots \dots 7a)$$

Die Größe S hat durch Clausius, der sie in die Wärmetheorie einführte, den Namen der Entropie erhalten. Ihre Rolle bei chemischen Veränderungen hat Helmholtz in den Grundzügen dargestellt¹⁾ und Planck²⁾ systematisch durchgearbeitet.

Wir haben früher gefunden, daß

$$-q = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 8)$$

Daraus ergibt sich sofort

$$-S = \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 9)$$

Danach kommt es sachlich durchaus auf dasselbe heraus, ob man die Darlegungen auf die Eigenschaften der Größe S oder auf die des Quotienten dA/dT stützt, und es können nur formale Unterschiede dafür maßgeblich sein, ob wir den einen oder andern Weg wählen. Wir wollen in diesem Kapitel zunächst mit der Entropie S rechnen, weil man auf diese Weise bei der Gasreaktion auf übersichtlichstem Wege zu den Endformeln gelangt. Späterhin wollen wir auf anderem, mehrstufigem Wege dieselben Formeln mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten der maximalen Arbeit dA/dT erreichen.

¹⁾ Helmholtz, Zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Sitzungsberichte der Kgl. Preufs. Akademie, Berlin 1882, 1. Halbband, 22 und Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 124 »Abhandl. zur Thermodynamik chemischer Vorgänge von H. Helmholtz«, herausgegeben und mit Anmerkungen versehen von M. Planck, Leipzig 1902.

²⁾ Planck, Thermodynamik, Leipzig 1905, 2. Aufl.

Wir vergegenwärtigen uns zunächst noch einmal, daß $-q$ jene Wärme ist, die bei einem isothermen Vorgange aufgenommen wird, der unter Leistung maximaler Arbeit fortschreitet. Denken wir die Wärme zerlegt in einen Intensitäts- und einen Kapazitätsfaktor, so ist S der Kapazitätsfaktor der Wärme bei einem solchen Vorgange. Die Größe S teilt also mit der spez. Wärme (mittlere spez. Wärme zwischen 0 und T) die Eigenschaft, daß sie der Quotient ist aus einer gewissen Anzahl Grammkalorien, geteilt durch die absolute Temperatur. Aber diese Grammkalorien haben eine sehr verschiedene Bedeutung. Für die Bestimmung der mittleren spez. Wärme zwischen 0^0 (absol.) und T^0 haben wir nach 4) die Erwärmungswärme w , welche ein Mol des betrachteten Stoffes von 0 auf T^0 erhitzt, ohne es sonst zu verändern, durch die Temperatur T zu teilen. Für die Bestimmung der Entropie haben wir die bei einer isothermen (mit maximaler Arbeitsleistung verlaufenden) Änderung des Stoffes verbrauchte Wärme durch die Temperatur T dieses Vorganges zu dividieren.

Wenn ein Gas eine isotherme Expansion auf das Zehnfache seines Volumens erfährt, so ist

$$-q = RT \ln 10 = 1.98 \cdot T \cdot 2,3 = 4.56 T \text{ g-cal.},$$

und folglich

$$-S = 4,56 \frac{\text{g-cal.}}{\text{Grade}}.$$

Da q eine abgegebene Wärme darstellt, so ist S eine Abgabe, d. i. Verminderung der Entropie. Die Gleichung spricht also aus, daß hierbei die Entropie des Gas-Mols um 4,56 zunimmt.

Wir kennen von der Entropie stets nur Vermehrungen und Verminderungen. Der Besitz eines Stoffes an Entropie kann deshalb immer nur so angegeben werden, daß wir dem Körper willkürlich vor einer Reihe von Veränderungen den Wert S_a beilegen, die Entropie-Änderung bei diesen Veränderungen bestimmen und so zu dem Werte S_e gelangen, den die Entropie im Endzustande besitzt. Aus dem angeführten Beispiel ersieht man ferner, daß eine Änderung der Entropie nicht etwa eine Änderung der spez. Wärme zur Folge haben muß, denn die spez. Wärme des betreffenden Gasmols ist vor und nach der Expansion auf das Zehnfache die gleiche.

Zur Erläuterung der Entropievorstellung wollen wir noch anmerken, daß die Entropie eines Moles Wasser, welches mit Überwindung des Druckes von 1 Atmosphäre bei 100^0 C. unter Auf-

wand von $536 \cdot 18 = 9650$ g · cal. verdampft, um $\frac{9650}{373} = 27,8 \frac{\text{g} \cdot \text{cal.}}{\text{Grade}}$ zunimmt, während sie um $\frac{10926}{273} = 40 \frac{\text{g} \cdot \text{cal.}}{\text{Grade}}$ wächst, wenn wir die Verdampfung bei 0° C. vornehmen, wo die Verdampfungswärme $18 \cdot 607$ g cal. pro mol beträgt, und der dort nur 4,5 mm betragende Maximaldruck zu überwinden ist.

Die vorstehende Erklärung der Entropie läßt es ohne weiteres verständlich erscheinen, daß für eine unendlich kleine isotherme Änderung, bei welcher die unendlich kleine maximale Arbeit dA geleistet und die unendlich kleine Wärme dq verbraucht wird, die Entropieänderung den Wert

$$dS = \frac{dq}{T}$$

hat. Fassen wir nun einen umkehrbaren, aber nicht isothermen Vorgang ins Auge, bei dem Wärme unter maximaler Arbeitsleistung verbraucht wird, so können wir denselben zerlegt denken in unendlich viele, unendlich kleine Stufen, auf deren jeder T konstant aber unendlich wenig von dem Werte verschieden ist, den es auf der nächsten Stufe hat. Dann ist auf jeder Stufe die Entropieänderung

$$dS = \frac{q dq}{T}$$

und auf allen zusammen

$$S = \int \frac{dq}{T}.$$

Der Entropiebegriff ist damit so weit erläutert, als es unsere Bedürfnisse erfordern. Die Physik gibt ihm noch eine weitere Wichtigkeit, indem sie die Frage ins Auge faßt, welche Veränderung der Entropie dann stattfindet, wenn der Vorgang nicht unter Leistung maximaler Arbeit verläuft. Es ist, wie früher erläutert, die Eigentümlichkeit der maximalen Arbeit, daß sie gleich der Minimalarbeit ist, deren es bedarf, um den Vorgang umzukehren. Die Physik löst nun die Frage nach der Entropieänderung bei Vorgängen, die nicht mit maximaler Arbeitsleistung verlaufen, in der Art, daß sie die Minimalarbeit betrachtet, die aufgewandt werden muß, um den Anfangszustand wieder zu erreichen. Verknüpft sich diese Minimalarbeit mit der Abgabe, d. h. dem Freiwerden der Wärme q bei T^0 , also mit der Entropieabnahme um $\frac{q}{T}$ so schließt man, daß die Entropie zuvor bei dem nicht mit

Entropieänderung bei nicht isothermen Verwandlungen.

Entropieänderung bei nicht umkehrbar verlaufenden Vorgängen.

maximaler Arbeit verlaufenen Vorgange um $\frac{q}{T}$ gewachsen war.

Allgemeine Aussagen über die Entropie, von denen Clausius Satz, daß die Entropie der Welt einem Maximum zustrebt, am bekanntesten ist, fußen auf den Entropieänderungen bei nicht umkehrbaren Geschehnissen, die für uns nicht in Betracht kommen.

Die Entropie eines einfachen Gases und die Entropie einer Gasmischung.

Um die Änderung der Entropie bei der Gasreaktion gemäß Formel 7a) zu finden, bedarf es nun zweier Überlegungen.

Da diese Formel die maximale Arbeitsleistung nicht nur für irgend einen bestimmten Wert der Temperatur, sondern für alle möglichen Werte der Temperatur darstellen soll, so müssen wir erstens wissen, wie sich die Entropie eines einfachen Gases bei allen möglichen Werten der Temperatur und des Volumens gestaltet.

Da ferner bei der Gasreaktion notwendig mindestens zwei, meist aber mehr Stoffe beteiligt sind, von denen die einen entstehen, die anderen verschwinden, so muß zweitens festgestellt werden, wie sich die Entropie einer Gasmischung zu derjenigen eines einzelnen einfachen Gases verhält.

Um die erste Frage zu beantworten, greifen wir auf die Überlegung zurück, daß ein Prozeß, der nicht isotherm verläuft, zerlegt gedacht werden kann in unendlich viele, unendlich kleine Stufen, deren jede isotherm ist. Geschieht der nicht isotherme Prozeß unter maximaler Arbeitsleistung, so wird auf jeder Stufe die unendlich kleine Wärmemenge $-dq$ aufgenommen werden und dadurch der Entropiezuwachs $-\frac{dq}{T} = -dS$ eintreten. Die Entropieänderung bei dem ganzen nicht isothermen Vorgange wird dann, wie schon erwähnt:

$$S = \int \frac{dq}{T} \dots \dots \dots 10)$$

Adiabatischer Vorgang.

sein. Denken wir uns nun einen umkehrbaren Expansionsprozeß mit einem idealen Gase zunächst so ausgeführt, daß ohne Zufuhr und Abfuhr von Wärme die Ausdehnung »adiabatisch« erfolgt, so muß für jede unendlich kleine Arbeitsleistung $p dv$ eine Abnahme der Gesamtenergie des Gases um dU eintreten. Da das Gas sich hierbei nicht chemisch ändert, so kommt von seiner Gesamtenergie nur derjenige Anteil in Betracht, welcher nicht chemischer sondern thermischer Natur ist. Nehmen wir die spez. Wärme des Gases bei konstantem Volumen zunächst

als unabhängig an von der Temperatur, so ist die Wärmeenergie des Gases gleich¹⁾ $c_v \cdot T$, und die Abnahme dU kann wegen der Konstanz der spezifischen Wärme nur $-c_v \cdot dT$ sein.²⁾ Wir erhalten also

$$dU = -c_v dT \quad \dots \dots \dots 11)$$

und da die Arbeitsleistung $p dv$ der Abnahme dU gleich ist:

$$0 = c_v dT + p dv \quad \dots \dots \dots 12)$$

Verläuft der umkehrbare Prozess nicht gerade adiabatisch, so werden die Größen $-c_v dT$ und $+p dv$ nicht gleich sein, sondern es wird noch eine unendlich kleine Wärmemenge ($-dq$) von außen aufgenommen (bzw. $+dq$ nach außen abgegeben) werden. Wir erhalten dann

$$-dq = c_v dT + p dv \quad \dots \dots \dots 13)$$

und bei Division durch T

$$-\frac{dq}{T} = c_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dv \quad \dots \dots \dots 14)$$

Wir ersetzen p mit Hilfe der Beziehung

$$pv = RT$$

durch $\frac{R}{v}$ und erhalten damit, indem wir zugleich für $\frac{dT}{T}$ den identischen Ausdruck $d \ln T$ und für $\frac{dv}{v}$ den identischen Ausdruck $d \ln v$ setzen:

$$-\frac{dq}{T} = c_v d \ln T + R d \ln v \quad \dots \dots \dots 15)$$

Führen wir nun diesen umkehrbaren, nicht isothermen Prozess so aus, daß wir von der Anfangstemperatur T_a auf die Endtemperatur T_e und vom Anfangsvolumen v_a auf das Endvolumen v_e gelangen, so ergibt die Summierung aller unendlich kleinen

¹⁾ Hier ist die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v und nicht etwa jene bei konstantem Druck c_p zu nehmen, denn wenn wir durch Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt die ganze Wärmeenergie des Gases weggenommen denken, so wird nur $c_v \cdot T$ dem Gase entzogen. Um den Wert $c_p \cdot T$ dem Gase zu entziehen, müssen wir bei der Abkühlung auf den absoluten Nullpunkt die Atmosphäre zugleich unter Volumenverkleinerung des Gases auf Null Arbeit leisten lassen, also fremde Energie von Außen zuführen.

²⁾ Man erinnere sich an der Hand der Ausführungen der ersten Vorlesung bei der folgenden Betrachtung, daß die thermische Energie eines idealen Gases nach Gay-Lussacs bzw. Joule-Thomsons Versuchen vom Volumen nicht abhängt. (Vorlesung I, S. 18.)

Stufen den Unterschied der Endentropie S_e von der Anfangsentropie S_a

$$S_e - S_a = - \int_{T_a}^{T_e} \frac{dq}{T} = c_v \ln \frac{T_e}{T_a} + R \ln \frac{v_e}{v_a} \dots 16)$$

Führen wir statt des Volumens v , welches das Mol einnimmt, die Konzentration

$$c = \frac{1}{v} \dots 17)$$

ein, so erhalten wir

$$S_e = S_a + c_v \ln \frac{T_e}{T_a} - R \ln \frac{c_e}{c_a}.$$

Wahl des Anfangszustandes.

Wir nehmen jetzt für den Anfangszustand, den wir ja ganz nach unserem Belieben denken können, den Wert¹⁾ T gleich 1 und c gleich 1; so folgt

$$S = S_{T=1} + c_v \ln T - R \ln c \dots 18)$$

Hier bezeichnet S die Entropie des Gasmoles bei T^0 und der Konzentration c , die beide irgend welchen beliebigen Wert haben mögen.

Diese Gleichung gibt uns an, um wieviel sich die Entropie eines einfachen Gases bei irgend einer Temperatur T und irgend einer Konzentration c von dem Werte unterscheidet, den sie bei $T = 1$ und $c = 1$ besitzt.

Entmischung von Gasen ohne Wärme- und Arbeitsaufwand.

Die zweite Überlegung erledigt sich durch den Satz, daß gemischte Gase sich ohne Aufwand oder Verbrauch von Wärme oder Arbeit entmischen lassen, sofern nur beim Entmischungsvorgange die Konzentrationen pro Volumeneinheit dieselben bleiben. Dieser Satz, welchen Gibbs²⁾ zuerst bewiesen hat, überrascht, weil man sich erinnert, daß Gasmischungen, wie z. B. Luft, nicht ohne Arbeitsaufwand sich trennen lassen. Aber dies

1) Daß wir bei dieser Wahl des Anfangswertes zu höheren Temperaturen nicht durch Expansion, sondern durch Kompression gelangen, ändert an der Ableitung nichts. Will man sich davon eigens überzeugen, so muß man den betrachteten umkehrbaren, nicht isothermen Prozeß als Kompressionsvorgang statt als Expansionsvorgang behandeln. Es erhalten dadurch lediglich die Ausdrücke in 13) die entgegengesetzten

Vorzeichen, während zugleich das Integral $-\int_{T_a}^{T_e} \frac{dq}{T}$ das entgegengesetzte Vorzeichen annimmt, so daß alles auf das Gleiche wie zuvor herauskommt.

2) Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, übersetzt von W. Ostwald.

liegt nur an dem Umstande, daß wir die Trennung der Luft in ihre Bestandteile nicht in einem Arbeitsraume vornehmen können, in dem Vakuum herrscht.

Stände uns ein solcher Raum zur Verfügung, so würden wir mit der kleinen nebenstehend abgebildeten Vorrichtung, deren Arbeitsweise in 4 Stadien graphisch dargestellt ist, beispielsweise die Entmischung eines Gemenges gleicher Raumteile Wasserstoff und Sauerstoff ohne Wärme- und Arbeitsaufwand erreichen.

Die Entmischungs-
vorrichtung.

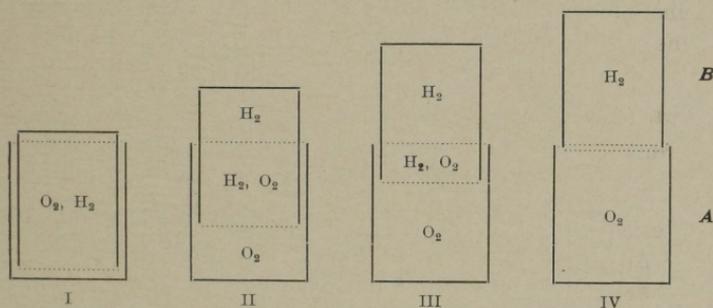


Fig. 3.

Die Vorrichtung besteht aus zwei Kästen A und B, die allseitig gasundurchlässige Wände haben. Nur der Deckel von A und der Boden von B machen eine Ausnahme. Der Deckel von A ist durchlässig für Wasserstoff, aber nicht für Sauerstoff, der Boden von B ist durchlässig für Sauerstoff, aber nicht für Wasserstoff.

Der Wasserstoff wirkt mit seinem Partialdrucke auf den Deckel von B mit derselben Kraft hebend, mit der er den Boden von B hinabdrückt. Der Sauerstoff hat auf beiden Seiten des Bodens von B denselben Druck. Auf B wirkt also, wenn der äußere Druck Null ist, in keiner Stellung eine Kraft, welche eine Verschiebung hinderte oder förderte, und wir werden den Apparat, falls er reibungslos geht, die ganze Reihe der Stellungen 1—4 durchlaufen lassen können, ohne eine endliche Arbeit aufzuwenden oder zu gewinnen. Dabei wird in jedem Augenblicke Gleichgewicht bestehen, indem kein Unterschied von Druck und Gegendruck vorhanden ist.

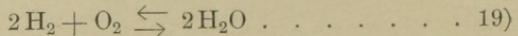
Am Ende der Operation, in Stellung 4, haben die getrennten Gase einzeln dieselbe Konzentration, die sie als Gemenge in der Stellung 1 besaßen. Da der Vorgang im Gleichgewicht bei konstanter Temperatur fortschreitet und dabei Arbeit weder aufgenommen noch verbraucht wird, so ist die latente Wärme q des

Vorganges und damit auch die Entropieänderung $\frac{q}{T}$ Null; dies besagt, daß die Entropie der Gasmischung gleich der Summe der Entropien der getrennten Bestandteile ist, letztere bei gleichen Werten von Temperatur und Konzentration genommen. Weiter ergibt sich daraus, daß die Entropie einer überaus großen Gasmasse, der wir bei konstanter Temperatur ein Mol eines Gasbestandteiles entziehen oder zuführen, ohne die Konzentration in einen endlichen Umfang zu ändern, eine Abnahme oder Zunahme einfach um die Entropie dieses Gasmoles, also um

$$S = S_{T=1} + c_v \ln T - R \ln c \dots \dots \dots 18)$$

erfährt.

Nun denken wir uns eine beliebige Gasreaktion z. B.



welche isotherm bei konstanter Konzentration und mit maximaler Arbeitsleistung erfolgt. Dabei verschwinden aus der Gasmasse zwei Mole Wasserstoff mit der Konzentration c_{H_2} und ein Mol O_2 mit der Konzentration c_{O_2} , während zwei Mole Wasserdampf mit der Konzentration $c_{\text{H}_2\text{O}}$ auftreten. Die Entropie der Reaktionsmasse vermindert sich mithin um die Entropie von $2 \text{H}_2 + 1 \text{O}_2$ und vermehrt sich um die Entropie von $2 \text{H}_2\text{O}$.

Sie erleidet also folgende Änderung:

$$\begin{aligned} - 2 S_{\text{H}_2} &= - 2 \left[S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{H}_2)} + c_{v(\text{H}_2)} \ln T - R \ln c_{\text{H}_2} \right] \\ - S_{\text{O}_2} &= - \left[S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{O}_2)} + c_{v(\text{O}_2)} \ln T - R \ln c_{\text{O}_2} \right] \\ + 2 S_{\text{H}_2\text{O}} &= + 2 \left[S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{H}_2\text{O})} + c_{v(\text{H}_2\text{O})} \ln T - R \ln c_{\text{H}_2\text{O}} \right] \\ \hline - S^1) &= - \left[2 c_{v(\text{H}_2)} + c_{v(\text{O}_2)} - 2 c_{v(\text{H}_2\text{O})} \right] \ln T + R \ln \frac{c_{\text{H}_2}^2 \cdot c_{\text{O}_2}}{c_{\text{H}_2\text{O}}^2} \\ &\quad - \left(2 S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{H}_2)} + S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{O}_2)} - 2 S_{\substack{T=1 \\ c=1}}^{(\text{H}_2\text{O})} \right) \dots \dots \dots 20) \end{aligned}$$

¹⁾ Für das Vorzeichen ist zu beachten, daß, wie früher erläutert, q eine abgegebene Wärme und S eine Abnahme der Entropie ist. Danach ist hier $-S$ die Zunahme der Entropie bei der isotherm und umkehrbar verlaufenden Gasreaktion. Diese Zunahme aber setzt sich zusammen aus der positiv genommenen Entropie von 2 Mol H_2O und der negativ genommenen Entropie von 2 Mol H_2 plus 1 Mol O_2 .

Die Entropie-
änderung bei
der Gas-
reaktion.

Für den in eckigen Klammern stehenden Wert, der nichts anderes ist als die Differenz der spez. Wärmen verschwindender oder entstehender Stoffe, führten wir früher den Buchstaben σ_v ein. Benutzen wir diesen auch hier und fassen wir den in runden Klammern stehenden Unterschied der Entropien bei $T=1$ und $c=1$ in eine Konstante zusammen, so ergibt sich aus 20:

$$-S = -\sigma_v \ln T + R \ln \frac{c^2_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{O}_2}}{c^2_{\text{H}_2\text{O}}} - k.$$

Setzen wir diesen Wert in Gleichung 7a) ein, so folgt

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T + R T \ln \frac{c^2_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{O}_2}}{c^2_{\text{H}_2\text{O}}} + (\sigma_v - k) T \quad . \quad . \quad . \quad 21)$$

Damit ist der Zusammenhang zwischen der Arbeitsfähigkeit unserer Gasreaktion, ihrer Wärmetönung, den spez. Wärmen der beteiligten Gase und deren Konzentrationen für alle Temperaturen und Zusammensetzungen bestimmt bis auf die Konstante k .

Die Beziehung, die wir für den Fall der Wasserbildung abgeleitet haben, läßt sich in gleicher Art für eine beliebige Gasreaktion bilden. Es ist dazu lediglich notwendig, statt der speziellen Konzentrationen von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf und den diesen Gasen eigentümlichen Molekülnzahlen, die in dem Gliede

$$R T \ln \frac{c^2_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{O}_2}}{c^2_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Allgemeine
Formulierung.

aufzutreten, die allgemeinen Ausdrücke $c'_{\text{versch.}}$, $c''_{\text{versch.}}$. . . , $c'_{\text{ent.}}$, $c''_{\text{ent.}}$. . . nebst den Molekülnzahlen ν' , ν'' . . . einzusetzen, wobei zu beachten ist, daß wir die Molekülnzahlen der verschwindenden Stoffe bei dieser allgemeinen Schreibweise negativ nehmen. Wir erhalten dann

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T - R T \sum \nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k) T \quad . \quad . \quad 22)$$

Geht man auf den Vorgang der Wasserbildung aus den Elementen zurück und setzt danach in diese Gleichung für $c'_{\text{versch.}}$ den Wert c_{H_2} und für ν' die zugehörige Molekülnzahl -2 , weil bei dieser Reaktion 2H_2 verschwinden, für $c''_{\text{versch.}}$ den Wert c_{O_2} und für ν'' die zugehörige Molekülnzahl -1 , weil 1 Mol O_2 verbraucht wird, schliesslich für $c'_{\text{entst.}}$ den Wert $c_{\text{H}_2\text{O}}$ und für ν''' die zugehörige Molekülnzahl $+2$, weil $2 \text{ Mole H}_2\text{O}$ entstehen, so erhält man

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T - R T \ln \frac{c^2_{\text{H}_2\text{O}}}{c^2_{\text{H}_2} \cdot c_{\text{O}_2}} + (\sigma_v - k) T.$$

Das ist aber identisch mit Gleichung 21).

Der Ausdruck
von Helm-
holtz.

Die Formel 22) ist zum Teil schon von Helmholtz (l. c.) gewonnen worden. In seiner grundlegenden Abhandlung entwickelt nämlich Helmholtz einen Ausdruck, der in unseren Zeichen geschrieben lautet:

$$A - A_1 = (\sigma_v - S_1)(T - T_1) - \sigma_v T \ln \frac{T}{T_1} \dots 23)$$

Er legt dabei keine anderen Annahmen zugrunde, als daß der betrachtete Vorgang mit Leistung maximaler Arbeit verläuft, daß der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen denselben Wert σ_v hat, und daß die Volumverhältnisse, d. h. die Konzentrationen als unveränderlich zu betrachten sind. Setzen wir in diesem Ausdruck $T_1 = 1$, indem wir unter A_1 die maximale Arbeit bei 1^0 der absoluten Skala verstehen und unter S_1 die Änderung der Entropie in dem Falle, daß die Reaktion unter Leistung der maximalen Arbeit bei T_1 (id est 1^0 absolut) verläuft, so erhalten wir aus 23):

$$A = A_1 + S_1 - \sigma_v - \sigma_v T \ln T + (\sigma_v - S_1) T$$

Nun ist aber, wenn Q_1 die Wärmetönung bei 1^0 absol. bedeutet,

$$A_1 + S_1 = Q_1$$

und nach 7):

$$Q_1 - \sigma_v = Q_0,$$

also

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T + (\sigma_v - S_1) T.$$

Vergleichen wir damit die Formel 22), so sehen wir, daß beide gleich werden, wenn

$$S_1 = k + R \sum v' \ln c'$$

ist. S_1 bezeichnet die Entropieänderung bei $T = 1$ und bei irgend welchen Konzentrationszuständen, k dieselbe Größe bei $T = 1$ in dem Falle, daß die Konzentrationen den Wert 1 haben, und daß die beteiligten Stoffe den Gesetzen idealer Gase folgen. Indem Helmholtz S_1 setzt, vermeidet er jede besondere Annahme über die Gesetze, welche die Konzentrationsänderungen beherrschen. Er gibt dadurch seinem Ausdruck eine allgemeinere, aber nicht unmittelbar für uns verwendbare Form. Die Möglichkeit, mit Zugrundelegung des Gasgesetzes

$$pv = RT$$

aus S_1 den Ausdruck $k + R \sum v' \ln c'$ zu gewinnen, war ihm jedenfalls nicht fremd. Er hat in seinem »Dritten Beitrag zur Thermo-

dynamik chemischer Vorgänge¹⁾ eine spezielle Anwendung davon gemacht, in seinen Vorlesungen²⁾ in genauerer Art den Einfluß der Konzentration mit Zugrundelegung des Gasgesetzes entwickelt. Wenn Helmholtz unseren Ausdruck (22) nicht gegeben hat, so ist wohl mehr der Umstand schuld, daß er für die Überlegungen, die ihn beschäftigten, ohne Belang war. Erst der durch van 't Hoff gegebene mächtige Impuls zum Studium der Konzentrationseinflüsse bei Systemen, die dem Gasgesetz folgen, hat das allgemeine Interesse auf Erscheinungen gerichtet, die unsere speziellere Formel 22) zur Behandlung erfordern.

Betrachten wir nun die Konstante k , so können wir ihre Bedeutung zunächst noch etwas mehr verdeutlichen, wenn wir überlegen, daß die latente Wärme der Reaktion mit dem Produkt TS identisch ist. Dies Produkt aber wird für $T = 1^\circ$ abs. gleich der Entropieänderung. Nun haben wir gesehen, daß die Konstante k gleich der Entropieänderung der Reaktion ist, wenn diese bei der absoluten Temperatur 1° und bei Konzentrationen, die sämtlich gleich 1 sind, umkehrbar verläuft. Danach können wir die Konstante k aber auch als die latente Wärme des Vorganges unter diesen Bedingungen bezeichnen. Über diese Konstante erfahren wir durch die Thermodynamik nichts weiteres. Die latente Wärme der Gasreaktion, wenn diese bei den Konzentrationen 1 und bei $T = 1$ umkehrbar verläuft, bleibt also von der Theorie unbestimmt.

Die thermodynamisch unbestimmte Konstante k .

Sehen wir zu, welche anderweitige Kenntnis wir über diese Größe etwa gewinnen können.

Es liegt nahe, die Sache kurz abzutun, indem man das Prinzip von Berthelot zu Hilfe nimmt und etwa wie folgt argumentiert: Beim absoluten Nullpunkt ist Berthelots Prinzip anerkannt richtig. Je höher die Temperatur ist, um so weniger genügt es. Bei 1° abs. wird es aber noch recht nahe richtig sein.

Benutzung von Berthelots Prinzip zur Bestimmung von k .

Wir setzen also:

$$A_{T=1} = Q_{T=1}.$$

Da nun bei 1° abs.

$$Q_{T=1} = Q_0 + \sigma_v$$

ist, so folgt

$$A_{T=1} = Q_0 + \sigma_v. \quad \dots \dots \dots 24)$$

¹⁾ Ostwald, Klassiker 124: Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge von H. Helmholtz, S. 63.

²⁾ Vorlesungen über theoretische Physik, Bd. VI, herausgegeben von F. Richarz, Leipzig 1903, S. 271 u. 272.

Jetzt setzen wir in (22) das Glied $\sum \nu' \ln c'$ gleich Null und T gleich eins. Ersteres bedeutet, daß alle Konzentrationen gleich 1 werden. Dann folgt

$$A_{T=1} = Q_0 + \sigma_v - k \dots \dots \dots 25)$$

Nun vergleichen wir (24) und (25) und schliessen, daß k gleich Null ist. Das ist aber ein recht willkürliches Vorgehen. Die Gleichung (24) wird annähernd richtig sein, gleichviel ob wir die Konzentrationen gerade alle eins oder anders wählen, weil erst extreme Unterschiede in den Konzentrationen dem Werte $R \sum \nu' \ln c'$ eine Gröfse geben, die ihn neben Q_0 in Betracht kommen läßt. Es wird auch andererseits ganz sicher Konzentrationsverhältnisse x geben, bei denen

$$A_{T=1} = Q_0 + \sigma_v$$

ist. Ob aber bei dem Werte 1 aller Konzentrationen nicht ein im Vergleich zu Q_0 kleiner aber doch merklicher Unterschied zwischen A und Q bleibt, ob also x nicht von eins erheblich abweicht, kann man auf diese Art nicht entscheiden. Unglücklicherweise aber kommt es auf diese Entscheidung an. Denn wenn wir k auch sicherlich bei 1^0 der abs. Skala vernachlässigen können, so nützt uns dies nichts, da wir bei so tiefer Temperatur niemals Gasreaktionen beobachten. Wenn aber die Beobachtung z. B. bei 2000^0 abs. angestellt wird, so ist kT zweitausendmal gröfser als k bei 1^0 und wir wissen nicht, ob wir kT dann noch vernachlässigen dürfen

Wenn man die Sache näher bedenkt, so wird man mehr geneigt sein anzunehmen, daß A zwischen 0 und 1^0 nicht wesentlich sich ändert und setzen

$$A_1 = A_0 = Q_0$$

womit $\sigma_v = k$ folgen würde. Stellen wir uns nämlich vor, daß die Stoffe Wärmebehälter sind, und daß eine Verminderung ihrer Wärmekapazität (σ_v) bei der Reaktion daher stammt, daß ein Teil der Gesamtenergie beim Umsatz darauf verwendet wird, sie zu komprimieren und Wärme aus ihnen auszupressen, so wird nach aufsen als Reaktionsenergie nur der unverbrauchte Rest verfügbar bleiben¹⁾, der nicht auf diese Atomkompression verwandt

Anderer Versuch zur Bestimmung von k .

¹⁾ Dieser Gedanke scheint mir Th. W. Richards Ausführungen über die Beziehung von Atomvolumen, Kompressibilität und freier Energie zugrunde zu liegen. [Z. f. physik. Chemie 40 (1902) 169 u. 597, ferner 42 (1903) 129.]

wird. Dieser aber wird im einfachsten Falle für $T = 1$ den Wert $A_1 = Q_1 - \sigma_v$ d. h. Q_0 besitzen mögen.

Indessen wird uns auch diese zweite Annahme nicht ohne weiteres befriedigen und wir wollen noch eine nähere Betrachtung anstellen.

Zunächst ist darauf hinzuweisen, daß die Konstante k von der Festsetzung der Konzentrationseinheit in ihrem Zahlenwerte dann beeinflusst wird, wenn $\Sigma \nu'$ nicht Null ist. Der Zusammenhang ist leicht zu übersehen, da neben k lediglich das Glied $RT \Sigma \nu' \cdot \ln c'$ in 22) von der Wahl der Konzentrationseinheit betroffen wird. Drücken wir die Konzentrationsverhältnisse bei einer gegebenen Gasmischung einmal in der Art aus, daß wir die Konzentration c in Molen pro Liter rechnen, das andere mal aber etwa so, daß wir die Konzentration C in Molen pro ccm zählen, so muß sein

$$(R \Sigma \nu' \cdot \ln c' + k) T = (R \Sigma \nu' \cdot \ln C' + k') T$$

denn sonst würde unsere Formel für die Reaktionsenergie einer Gasmasse je nach der Konzentrationszählung einen verschiedenen Wert geben, was offenbar unmöglich ist. Bezeichnen wir das Verhältnis der beiden Konzentrationsmaße mit z , so ist also

$$k_{\text{(Mole: Liter)}} = k' + R \Sigma \nu' \cdot \ln z.$$

Falls $\Sigma \nu'$ gleich Null ist, wird die Konstante vom Konzentrationsmaße unabhängig. Diesen Fall wollen wir genauer betrachten. Dazu erwägen wir, daß die Thermodynamik zwar den absoluten Nullpunkt festlegt, aber nicht jenes Intervall der Temperatur, welches wir einen Grad nennen. Es ist lediglich ein Zufall, daß man in der Thermometrie den Vorschlag festgehalten hat, welchen Celsius 1742 machte, nämlich den Abstand zwischen dem Schmelzpunkt des Eises und dem Siedepunkt des Wassers in 100 Teile zu teilen. Man wird sich erinnern, daß Réaumur zuvor (1730) denselben Abstand in 80 Teile zerlegt hatte. Man könnte ihn prinzipiell ebensogut in eine andere Anzahl Teile zerlegen. Denken wir uns das Gradintervall $1/1000$ mal so groß, führen wir also Milligrade statt der gewöhnlichen ein, und bezeichnen wir diese neuen Grade mit τ , so wird zunächst die Grammkalorie $1/1000$ mal so groß wie bisher, da sie jetzt nur die Wärmemenge darstellt, deren es bedarf, um 1 Gramm Wasser von 15° um $1/1000^\circ$ der alten (T) Skala zu erhitzen. Die Wärmetönung der Reaktion wird aus diesem Grunde nun durch eine 1000mal größere Anzahl der neuen Kalorien dargestellt. Der

Die Beziehung der Konstante k zum Gradintervall der Temperatur.

Das Gradintervall der Temperaturskala betrachtet für den Fall $\Sigma \nu'$ gleich Null.

Wert der spez. Wärme wird nicht modifiziert, weil er der Quotient $\frac{\text{cal.}}{\text{Grade}}$ ist, wo Zähler und Nenner die gleiche Änderung erleiden. Die Größe R in absolutem Maße (erg. T^{-1}) wird tausendmal kleiner, aber in kalorischem Maße bleibt sie gleich, weil das Arbeitsäquivalent der Kalorie, durch das wir teilen, um R in kalorischem Maße zu gewinnen, ebenfalls tausendmal kleiner wird; an den Konzentrationen wird nichts geändert.

Einfluß des
Gradintervalls
auf die Kon-
stante k .

Nun erwägen wir, daß die Energie der Reaktion unmöglich davon abhängen kann, welchen Wert wir nach Übereinkunft für das Gradintervall wählen. Eine gegebene Reaktion, die etwa beim Siedepunkt des Schwefels erfolgt, muß ein und dieselbe Reaktionsenergie haben, gleichviel ob wir die τ -Skala oder die T -Skala für die Temperaturzählung benutzen. Dabei ist stets im Auge zu behalten, daß beide Skalen sich nur durch einen Proportionalitätsfaktor unterscheiden und beim absoluten Nullpunkt zusammenfallen. Diesen Proportionalitätsfaktor haben wir soeben beispielsweise gleich $1/1000$ gesetzt. Wir wollen ihn allgemein α nennen. Es ist dann:

$$T = \tau \cdot \alpha.$$

Die Reaktionsenergie wird bei Benutzung der τ -Skala statt der T -Skala, indessen nur identisch bleiben, wenn wir sie in absoluten Einheiten (erg) messen. In Kalorien ausgedrückt ist sie anders, weil die Kalorie α mal kleiner wird. Wir reduzieren also ihren in kalorischem Maße ausgedrückten Wert von der τ - auf die T -Skala mit der Beziehung

$$A_{(T)} = \alpha A_{(\tau)}.$$

Genau so ist

$$Q_{(T)} = \alpha Q_{(\tau)}.$$

Stellen wir unsere Gleichung (22) einmal in der τ - und einmal in der T -Skala auf, so lautet sie

$$A_{(T)} = Q_{0(T)} - \sigma_v T \ln T - RT \sum \nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(T)}) T \quad 22$$

$$A_{(\tau)} = Q_{0(\tau)} - \sigma_v \tau \ln \tau - R\tau \sum \nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(\tau)}) \tau. \quad 26$$

Reduzieren wir jetzt 26 auf 22 mit Hilfe der eben überlegten Beziehungen, für $A_{(T)}$ und $A_{(\tau)}$, für $Q_{(T)}$ und $Q_{(\tau)}$ und für T und τ selbst, indem wir alle Glieder von 22 mit α multiplizieren und $\alpha A_{(\tau)}$ durch $A_{(T)}$, ferner $\alpha Q_{0(\tau)}$ durch $Q_{0(T)}$ und $\alpha \tau$ durch T ersetzen, so folgt

$$A_{(T)} = Q_{0(T)} - \sigma_v T \ln \frac{T}{\alpha} - RT \sum \nu' \cdot \ln c' + (\sigma_v - k_{(T)}) T.$$

Vergleichen wir dies mit (22), so folgt sofort weiter

$$k(x) = -\sigma_v \ln \alpha + k(x).$$

Damit ist gezeigt, daß die thermodynamisch nicht mehr bestimm-
bare Konstante von dem Gradintervall abhängt, das wir wählen.
Wählen wir das Intervall $1/1000$ so groß (Milligrade), als Celsius
getan hat, so wird die Konstante um $\sigma_v \ln 0,001$, d. i. um $6,9 \sigma_v$
kleiner, wählen wir es 1000mal größer (Kilograde), so wird sie
um $\sigma_v \ln 1000$, d. i. $6,9 \cdot \sigma_v$ größer. Als besonders zweckmäßige
Wahl erscheint es, wenn man α so bestimmt, daß die Konstante
gerade gleich σ_v wird. Durch diese Wahl verschwindet das Glied
($\sigma_v - k$) vollständig, und unser Ausdruck nimmt die einfache
Gestalt an

$$A = Q_0 - \sigma_v \tau \ln \tau - R \tau \Sigma \nu' \cdot \ln c' \quad . \quad . \quad . \quad 27)$$

Wir können auch rückwärtsgehend an dieser Formel (27) über-
legen, worauf unser Vorgehen hinauskommt. Nach (27) wird
 A gleich Q_0 beim absoluten Nullpunkt. Es wird aber A zweitens
für den Fall, daß $\Sigma \nu' \cdot \ln c'$ gleich Null ist, den Wert Q_0 haben,
sofern τ gleich 1 ist. Wir betrachten also die Reaktion bei Weg-
fall der Massenwirkungseinflüsse, die das Glied $R \tau \Sigma \nu' \ln c'$ dar-
stellt, und die wir durch passende Wahl der Konzentrationen
stets zum Verschwinden bringen können, stellen fest, daß ihre
Reaktionsenergie dabei außer beim absoluten Nullpunkt noch bei
einer anderen Temperatur Null wird, und nennen diesen Tem-
peraturunterschied 1 Grad.

Es erhebt sich zunächst die Frage, ob dieses Vorgehen über-
haupt allgemein möglich ist. Betrachten wir den Fall, daß die
spezifischen Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe
keinen Unterschied (σ_v) haben, so ist auch $\sigma_v \ln \alpha$ gleich Null,
und der von uns beschrittene Weg scheint ungangbar, wenn
nicht in diesem Falle k von Haus aus Null ist. Das läßt sich
nun bei den Gasreaktionen nicht mit Genauigkeit feststellen,
weil es keine Gasreaktion gibt, bei der wir sicher wüßten, daß
 σ_v bei allen Temperaturen Null ist. Wir gewinnen aber die er-
forderliche Tatsache auf einem anderen Gebiet. Th. W. Richards
hat nämlich an galvanischen Elementen gezeigt, daß die Wärme-
tönung und die Reaktionsenergie dann gleich sind, wenn die Kon-
zentrationen entstehender und verschwindender Stoffe den Quo-
tienten 1 geben, und wenn Unterschiede der spez. Wärme nicht

Th. W. Ri-
chards Nach-
weis, daß k bei
galvanischen
Elementen Null
ist.

¹⁾ Th. W. Richards, Z. f. physik. Chemie 42 (1903) 137 ff.

vorhanden sind. Daraus dürfen wir schliessen, dafs auch bei den Gasreaktionen in dem idealen Falle $\sigma_v = 0$ die Gleichung (22) übergeht in

$$A = Q - RT \sum \nu' \cdot \ln c',$$

ohne dafs ein Glied kT hinzutritt. Diesem Schlusse widersprechen die Gasreaktionen nicht, wie wir in der vierten Vorlesung sehen werden, wenn unsere Kenntnis von ihnen auch nicht ausreicht, um die Folgerung an ihnen zu beweisen. Sie entspricht aber überdies einer einfachen Überlegung. Sind nämlich keine Unterschiede der spez. Wärmen vorhanden und werden die Massenwirkungen ausgeschlossen, indem durch passende Wahl der Konzentrationen

$$R \sum \nu' \cdot \ln c' = 0$$

gemacht wird, so ist kein Grund zu erkennen, warum Wärme und Arbeit verschieden sein sollten. Wenn aber k zusammen mit dem Gliede $\sigma_v \ln T$ auftritt und zusammen mit ihm Null wird, so rechtfertigt sich der Schluß, dafs es nur von den Einheiten abhängt, in denen wir dieses Glied messen. Sahen wir vorher, dafs wir für jede isotherme und umkehrbare Gasreaktion, bei der σ_v denselben Wert bei allen Temperaturen hat, ein Gradintervall so definieren können, dafs $(\sigma_v - k)$ Null wird, so schliessen wir nun, dafs wir für alle Reaktionen dieser Klasse, bei denen die Molekülzahlen beim Umsatz gleich bleiben, ein und dasselbe Gradintervall festlegen können. Wir wollen dieses Gradintervall das »chemodynamische« nennen.

Das chemodynamische und das Celsius'sche Gradintervall.

Van 't Hoff¹⁾ hat im Anschlusse an Th. W. Richards unlängst eine einschlägige Überlegung angedeutet, indem er für den Fall solcher galvanischer Elemente (und damit naturgemäfs auch solcher Gasreaktionen), bei welchen die Anzahl der Mole auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe ist ($\sum \nu' = 0$), die Gröfse $(\sigma_v - k)$ oder, genauer gesagt, eine entsprechende in seiner wesentlich andersartigen Ableitung erscheinende Konstante gleich Null setzt. Die Abhängigkeit der Gröfse k vom Gradintervall wird dabei nicht berücksichtigt. Wenn van 't Hoff trotzdem, indem er das Celsiusgradintervall wählt, Übereinstimmung von Rechnung und Beobachtung findet, so ist das ein Beweis, dafs das »chemodynamische« Gradintervall, mit welchem $(\sigma_v - k)$ Null wird, vom Celsius'schen Gradintervall nicht sehr

¹⁾ Festschrift, Ludwig Boltzmann gewidmet, Leipzig 1904, 233.

weit abweicht. Ist das der Fall, so können wir in der Tat näherungsweise auch mit dem Celsiusintervall schreiben

$$A = Q_0 - \sigma_v T \ln T - RT \Sigma v' \cdot \ln c' \dots 28)$$

Man wird sich erinnern, daß nur der Logarithmus der Verhältniszahl α , welche die beiden Gradintervalle verbindet, nicht diese selbst den Wert k beeinflusst. Die Näherung 28 kann also eine ziemlich gute sein, auch wenn die beiden Gradintervalle lediglich verschieden sind. Da ferner der Einfluß des Gradintervalls vom Produkt $\sigma_v \ln \alpha$ abhängt, so wird die Näherung namentlich dann recht gut stimmen, wenn σ_v in dem betrachteten Falle klein ist.

Es wäre von großem Werte, wenn es in einigen gut gelegenen experimentellen Fällen gelänge, k und σ_v genau zu ermitteln. Ist in diesen Fällen die Anzahl der verschwindenden und entstehenden Mole gleich, so ergibt sich aus diesen Bestimmungen das chemodynamische Gradintervall. Zieht man einen Fall hinzu, in welchem die Anzahl der verschwindenden und entstehenden Mole nicht gleich ist, so erhalten wir durch die Bestimmung von σ_v und k auch die Kenntnis der Konzentrationseinheit, die zu wählen ist, wenn $(\sigma_v - k)$ verschwinden soll. Einmal im Besitze dieser Werte können wir lediglich aus der Kenntnis der Reaktionswärme und der spezifischen Wärmen die Reaktionsenergie für eine gegebene Zusammensetzung beliebiger Gase voraussagen.

Möglichkeit, das Gradintervall experimentell zu bestimmen.

Dabei ist nun allerdings zweierlei vorausgesetzt: erstlich, daß die Gase dem Gasgrundgesetz genügend genau folgen, was bei genügend hohen Temperaturen sicherlich der Fall ist und zweitens, daß der Unterschied der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe bei allen Temperaturen denselben Wert σ_v hat. Diese zweite Voraussetzung wird aber keineswegs genügend erfüllt sein.

Wir müssen also zunächst eine Umbildung der Formeln vornehmen, indem wir der Veränderlichkeit des Unterschiedes der spez. Wärmen mit der Temperatur Rechnung tragen.¹⁾

Umbildung der Formeln für $\sigma_v = f(T)$.

¹⁾ Eine kürzeste Ableitung der bisher gewonnenen Beziehungen ist folgende: Sei k die Entropieänderung bei der isotherm reversiblen Reaktion, wenn $T = 1$ und alle Konzentrationen eins sind, d. h. die latente Wärme bei diesen Verhältnissen, so ist

$$A_1 = Q_0 + \sigma_v - k.$$

Wir denken die Anfangsstoffe adiabatisch von $T = 1$ auf einen höheren Wert der Temperatur gebracht, dort isotherm reversibel um-

Hier begegnet uns die Schwierigkeit, daß wir für die Abhängigkeit der spez. Wärme eines Gases von der Temperatur nur Erfahrungsausdrücke der Form

$$c = a + bT + cT^2 + \dots$$

aufstellen können, und daß wir in keinem Falle genügend genaue Beobachtungen haben, um mehr als die zwei ersten Konstanten a und b daraus zu bestimmen.

Annahme bezüglich der mittleren spez. Wärmen.

Wir begnügen uns deshalb mit der Festsetzung, daß die mittlere spez. Wärme jedes der am Umsatz beteiligten Gase durch einen Ausdruck

$$c_v = a + bT$$

gegeben sein möge. Für die mittlere spez. Wärme der schwindenden Stoffe insgesamt (alle bei konstantem Volumen) können wir dann setzen

$$c_{\text{versch.}} = \Sigma a + T \Sigma b$$

und ebenso für die entstehenden Stoffe

$$c_{\text{ent.}} = \Sigma a' + T \Sigma b'.$$

Für die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt folgt dann analog 2)

$$Q_T = Q_0 + T(\Sigma a - \Sigma a') + T^2(\Sigma b - \Sigma b') \quad . \quad . \quad 2a)$$

gesetzt und die Endstoffe adiabatisch auf $T=1$ zurückgebracht. Die Entropieänderung bei der höhern Temperatur ist dann wieder k , da die Entropien aller Gase bei der adiabatischen Änderung dieselben bleiben. Die Energie bei T ist also

$$A = Q_0 + \sigma_v T - kT.$$

Andererseits ist der Unterschied der spez. Wärmen σ_v mit den Werten der Konzentrationen bei der höheren Temperatur T auch auf Grund des Gesetzes der adiabatischen Änderungen verknüpft durch

$$-\sigma_v \ln T = R \Sigma \nu' \cdot \ln c'.$$

Daraus folgt

$$A = Q_0 + (\sigma_v - k) T - \sigma_v T \ln T - R T \Sigma \nu' \cdot \ln c'.$$

Eine beliebige isotherme und reversible Konzentrationsänderung der Gase ändert in diesem Ausdrucke nur A einerseits und andererseits den Wert $\ln c'$ im letzten Gliede der rechten Seite. Q_0 und σ_v sind als unabhängig von Konzentration und Temperatur angenommen; k hängt vom Konzentrationsmaafs und vom Gradintervall ab. Ist $\Sigma \nu'$ gleich Null und wählt man das Gradintervall so, daß für 1° σ_v gleich k wird, so fällt $(\sigma_v - k)$ fort, und man erhält

$$A = Q_0 - \sigma_v \tau \ln \tau - R \tau \Sigma \nu' \ln c'.$$

Die Wahl von τ hat mit der Thermodynamik nichts zu tun, sondern beruht auf der Erfahrung bzw. Annahme, daß (für $\Sigma \nu' = 0$) die Größen σ_v und k zugleich auftreten und wegfallen und auf dem darauf basierten Schlusse, daß k nur vom thermischen Gradmaafs abhängt.

Ähnlich wie früher setzen wir

$$\Sigma a - \Sigma a' = \sigma'_v$$

und

$$\Sigma b - \Sigma b' = \sigma''$$

und erhalten statt 7) den Ausdruck¹⁾

$$U = Q_T = Q_o + \sigma'_v T + \sigma'' T^2 \dots \dots \dots 7a)$$

Den Einfluss, welchen unsere veränderte Annahme über die spez. Wärmen auf die Entropieänderung bei der chemischen Reaktion übt, erkennen wir ebenfalls leicht an der Hand der früheren Betrachtungen. Zunächst ist die Wärmeenergie eines Gases jetzt auszudrücken durch

$$a T + b T^2$$

Die Abnahme der Gesamtenergie, die wir in Gleichung 11) dargestellt haben, nimmt jetzt die Form an

$$dU = -d(aT + bT^2) = -a dT - 2bT dT \dots 11a)$$

Demgemäfs wird aus Gleichung 12)

$$0 = a dT + 2bT dT + p dv \dots \dots \dots 12a)$$

und für 13) erhalten wir

$$-dq = a dT + 2bT dT + p dv \dots \dots \dots 13a)$$

Schliesslich wird 14)

$$-\frac{dq}{T} = a \frac{dT}{T} + 2b dT + \frac{p}{T} dv \dots \dots \dots 14a)$$

Hier zögern wir einen Augenblick, um zu bedenken, ob wir zwecks Übergang zu 15a) berechtigt sind, das Gasgesetz einzuführen, obwohl wir die spez. Wärme, welche die Thermodynamik sonst für konstant nimmt, als veränderlich mit der Temperatur gelten lassen. Aber nach allem, was wir wissen, folgen die praktischen Gase bei hohen Temperaturen dem Gasgesetz sehr gut, obwohl ihre spez. Wärme mit der Temperatur gerade dort nachweislich veränderlich ist. Es besteht also kein Bedenken, die Beziehung

$$pv = RT$$

auch hier anzuwenden.

¹⁾ Die Gröfse σ'' bedarf des Index v nicht, da sie denselben Wert hat, gleichviel ob wir die spez. Wärme bei konstantem Druck oder konstantem Volumen meinen. Es schreibt sich dies daher, dafs die Differenz der spez. Wärmen den konstanten Wert R hat, der von Temperaturänderungen nicht betroffen wird oder genauer für unabhängig von ihnen angesehen werden mufs, so lange wir den Gasen die ideale Eigenschaft beilegen, welche der Ausdruck

$$pv = RT$$

angibt.

Damit wird 15)

$$-\frac{dq}{T} = a d \ln T + 2 b d T + R d \ln v \quad \dots \quad 15a)$$

und 16)

$$S_e - S_a = a \ln \frac{T_e}{T_a} + 2 b (T_e - T_a) + R \ln \frac{v_e}{v_a} \quad \dots \quad 16a)$$

damit wird aber wieder 18)

$$S = S_{T_{c=1}} + a \ln T + 2 b (T - 1) - R \ln c \quad \dots \quad 18a)$$

Die weiteren Betrachtungen erfahren keine Veränderung und führen zu dem Schlufsausdruck

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - R T \Sigma \nu' \cdot \ln c' + (\sigma'_v + 2 \sigma'' - k) T \quad 22a)$$

Beziehung des Ausdrucks 22a zu Helmholtz' allgemeiner Formel.

Denselben Ausdruck hätten wir direkt aus einer allgemeinen Formel in Helmholtz' grundlegender Abhandlung ableiten können. Helmholtz gibt nämlich, in unseren Zeichen geschrieben, die Formel:

$$A = Q_1 - T S_1 + \int_{T_1}^T x d T - T \int_{T_1}^T x d \ln T$$

Hier ist x der Unterschied der wahren spez. Wärme verschwindender und entstehender Stoffe bei T^0 . Setzen wir dafür

$$x = \sigma'_v + 2 \sigma'' T,$$

so erhalten wir, indem wir zugleich $T_1 = 1$ setzen

$$A = Q_1 - T S_1 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 + (\sigma'_v + 2 \sigma'') T - \sigma'_v - \sigma''.$$

Ersetzen wir jetzt die Wärmetönung bei der absoluten Temperatur $T = 1^0$ durch $Q_0 + \sigma'_v + \sigma''$, entsprechend dem Umstand, daß $\sigma'_v + \sigma''$ nach unserer Definition die mittlere spez. Wärme zwischen dem absoluten Nullpunkt und 1^0 darstellt, so erhalten wir, indem wir ganz wenig umformen:

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - T S_1 + (\sigma'_v + 2 \sigma'') T.$$

Dies aber geht sogleich in 22a) über, wenn wir mit Einführung des Gasgesetzes wie früher setzen

$$S_1 = k + R \Sigma \nu' \cdot \ln c'.$$

Wieder können wir an 22a) alle die Betrachtungen anstellen, die wir an 22) angestellt haben. Verschwinden die Massenwirkungseinflüsse durch passende Wahl der Konzentrationen, die das Glied $R \Sigma \nu' \cdot \ln c'$ zu Null macht und wird T gleich 1^0 , so wird

$$A_1 = Q_0 + \sigma'_v + \sigma'' - k.$$

Nochmals der Einfluß des Gradintervalls.

Wieder läßt sich zeigen, daß k von der Wahl des Gradintervalls abhängt, das in diesem Falle auch σ'' mit bestimmt. Auf Grund

der früheren Überlegungen schliessen wir, dass das Gradintervall der Celsiusskala genügend nahe dem »chemodynamischen« zu liegen scheint, um bei jenen Reaktionen, bei denen sich die Molekülzahlen beim Umsatz nicht ändern ($\Sigma \nu' = 0$) für $\sigma'_v + \sigma'' - k$ wenn nicht den Wert Null, so doch einen recht kleinen Wert richtig erscheinen zu lassen. Wir benutzen deshalb im weiteren Fortgang unserer Betrachtungen allgemein den Ausdruck

$$A = Q_0 - \sigma'_v T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma \nu' \cdot \ln c' + \text{const. } T \quad (28)$$

indem wir davon ausgehen, dass die Konstante für den besondern Fall $\Sigma \nu'$ gleich Null, wenn nicht Null, so doch klein ist. Für den Fall aber, dass die Molekülzahlen sich bei der Reaktion ändern, erreichen wir durch eine auf Seite 53 erläuterte Formelschreibart ebenfalls, dass die Konstante nicht groß ausfällt. Wir entledigen uns also dieser lästigen Konstante, die den unmittelbaren Übergang von den Wärmegrößen zu der Reaktionsenergie hindert, so gut es nach dem bisherigen Stande unserer Kenntnisse angeht. Den Weg, auf welchem wir ihre Kenntnis und Beseitigung genauer anstreben können, haben wir zuvor besprochen.

Wir wollen dem noch eine kleine Überlegung hinzufügen, welche die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass die Konstante in dem Falle $\Sigma \nu' = 0$ den Wert Null hat.

Le Chatelier¹⁾ hat die merkwürdige Beobachtung gemacht, dass die wahren spez. Wärmen fast aller Gase und Dämpfe bei konstantem Druck sich durch Ausdrücke der Form

$$c_p = 6,5 + aT$$

Beziehung zu
Le Chate-
liers Satz von
den wahren
spez. Wärmen.

in erster Annäherung darstellen lassen. Soweit die Gase und Dämpfe dem einfachen Gasgesetz folgen, werden wir eine entsprechende Konvergenz auch für die dann um R (d. h. 1,98) kleinere spez. Wärme bei konstantem Volumen erwarten. Auf Grund dieser Regel ist zu schliessen, dass bei jenen Reaktionen, bei denen gleich viel Moleküle bei der Reaktion auftreten und verschwinden, σ'_v wenn nicht Null sein, so doch diesem Werte näher liegen wird als dort, wo die Anzahl der auftretenden und verschwindenden Moleküle ungleich ist. Im Falle $\Sigma \nu' = 0$ wird also in erster Annäherung

$$A_1 = Q_0 + \sigma'' - k$$

sein. Nun ist σ'' stets eine sehr kleine Zahl. Ist k' in der τ -Skala gleich σ'' und ist die »chemodynamische« τ -Skala von

¹⁾ Compt. Rend. 104 (1887) 1780.

der T -Skala nicht sehr stark verschieden, so wird auch k von σ'' nur unerheblich abweichen. Auch aus diesem Grunde werden wir also, indem wir das Celsiusgradintervall statt des chemodynamischen wählen, die Gröfse $(\sigma_v + \sigma'' - k)$ noch als Null betrachten dürfen.

Einführung der
Partialdrucke
statt der Kon-
zentrationen.

Es bleibt uns jetzt noch übrig, von den Ausdrücken für konstante Konzentrationen zu jenen überzugehen, die für konstante Partialdrücke gelten. Wir entnehmen den Ausführungen der ersten Vorlesung, dafs Partialdruck in Atmosphären und Konzentration in Molen pro Liter verknüpft sind durch

$$p = 0,0821 Tc.$$

Indem wir nun in 28) die Konzentrationen als Mole pro Liter ansehen, ersetzen wir durch

$$\Sigma \nu' \cdot \ln c' = \Sigma \nu' \cdot \ln \frac{p'}{0,0821 \cdot T} = \Sigma \nu' \cdot \ln p' - \Sigma \nu' \cdot \ln T - \Sigma \nu' \cdot \ln 0,0821.$$

Damit wird

$$-RT \Sigma \nu' \cdot \ln c' = -RT \Sigma \nu' \cdot \ln p' + RT \Sigma \nu' \cdot \ln T + RT \Sigma \nu' \cdot \ln 0,0821.$$

Nun ist aber

$$\sigma'_v - R \Sigma \nu' \cdot = \sigma'_p.$$

Der Ausdruck befremdet im ersten Augenblick durch das Vorzeichen. Wir würden erwarten, dafs der Wert $R \Sigma \nu' \cdot$ zu σ'_v sich addiert, um den Unterschied der spez. Wärmen bei konstantem Druck σ'_p zu liefern. Aber wir haben durch unsere Definition festgestellt, dafs die Molekülzahlen ν der beim Umsatz verschwindenden Stoffe negativ zu nehmen sind, während wir andererseits die Differenz der spez. Wärmen verschwindender und entstehender Stoffe als die positive Gröfse σ'_v bezeichnet haben. Diese Verschiedenheit des Vorzeichens bedingt, dafs $R \Sigma \nu' \cdot$ nun von σ'_v abgeht statt sich dazu zu addieren.

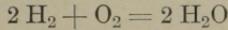
Mit Berücksichtigung davon geht 28) über in

$$A = Q_0 - \sigma_p' T \ln T - \sigma'' T^2 - RT \Sigma \nu' \cdot \ln p' + \text{konst.}'' \cdot T \quad 29)$$

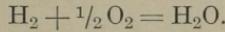
Die Gröfse konst. '' ist eine Zusammenziehung von (konst. $- 4,95 \Sigma \nu' \cdot$)¹⁾. Wir benützen die Formel 29) später bei allen Beispielen, bei denen die Molekülzahlen sich bei der Reaktion ändern. Dabei verwenden wir den Kunstgriff, die Änderung der

¹⁾ Der Wert $- 4,95$ ist nichts anderes als die Ausrechnung von $R \ln 0,0821$, d. h. $4,56 \log 0,0821$. Würde man die Konzentration in Molen pro ccm rechnen, so würde man erhalten konst. $+ 4,56 \Sigma \nu' \cdot \log 82,1 = \text{konst.}''$ also konst. $+ 8,71 \Sigma \nu' \cdot$.

Molekülzahlen möglichst klein zu machen, indem wir die Um-
satzeinheiten möglichst klein nehmen. Wir schreiben z. B. statt



vielmehr



Es hat das zunächst eine praktische am Eingang der vierten
Vorlesung zu besprechende Bedeutung. Zugleich aber wird da-
durch bewirkt, daß die Konstante (konst.‘‘) der Formel 29) in
allen Fällen einen kleinen Zahlenwert annimmt.

Es ist sehr wesentlich zu beachten, daß hier Partialdrucke
lediglich auf Grund des Gasgesetzes in die Gleichung eingesetzt
sind, welche für den Reaktionsablauf bei konstantem Volumen
abgeleitet war. Diese formale Umbildung ändert an der Ab-
leitungsbedingung nichts. So wenig wie zuvor bei 28) spielt
jetzt bei 29) der äußere Druck eine Rolle. Die Größe A , die
wir mit Hilfe von 29) finden, bleibt also immer die maximale
Arbeit bei konstantem Volumen.

Bedeutung
von A bei Be-
nutzung der
Partialdrucke.

Ist nun diese Arbeitsgröße auch wirklich die, welche wir
praktisch benötigen? Werden wir nicht angesichts der Tatsache,
daß unsere Gasreaktionen meist bei dem konstanten Druck von
1 Atm. geschehen, eine entsprechende Veränderung an der Formel
vornehmen müssen? Die Frage beantwortet sich im Hinblick
darauf verneinend, was wir im realen Falle als maximale Arbeit
bestimmen wollen. Zwei typische Beispiele werden dies erläutern.
Wir denken zunächst den Vorgang der Wasserdampfbildung im
Gleichgewichte fortschreitend. Nach unserer Grundauffassung ist
die Reaktionsenergie im Gleichgewichte Null. Dies paßt aber nur
für die Reaktionsenergie, wenn die äußere Arbeit nicht mitgerech-
net wird. Denn die im Gleichgewichte bei konstantem atmosphä-
rischem Druck fortschreitende Wasserdampfbildung verläuft unter
Volumabnahme. Die Atmosphäre leistet die Arbeit $p v$ gegen unser
System, indem ein Mol ($-2 \text{H}_2 - 1 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) verschwindet.
Die im Gleichgewicht bei konstantem Druck von unserem
System geleistete Arbeit hat also einen (negativen) Wert, näm-
lich: $-p v$. Betrachten wir den allgemeinen Fall statt des
speziellen, so leistet die Gasreaktion bei isotherm reversiblen
Ablauf unter konstantem atmosphärischem Druck im Gleich-
gewichte stets die Arbeit $p v \Sigma v'$. Halten wir die Definition fest,
nach der die maximale Arbeit beim Gleichgewicht Null ist, so
ist damit unmittelbar gegeben, daß die Arbeit gegen den kon-
stanten Druck der Umgebung nicht mitgerechnet, die Reaktion
also bei konstantem Volumen gedacht ist.

Anderung der
Formeln, wenn
 A anders de-
finiert wird.

Aber welche Bedeutung würde die Berücksichtigung der Arbeit gegen den konstanten äusseren Druck haben, wenn wir sie vornehmen wollten?

Die Antwort findet man durch einen Blick auf die Grundformel

$$A = U - q,$$

die im Falle des Gleichgewichts wird

$$0 = U - q.$$

Berücksichtigen wir die Arbeit gegen den konstanten äusseren Druck, so tritt links der Wert $p v \Sigma \nu'$ hinzu, wie wir gesehen haben. Die Änderung der Gesamtenergie wird aber, wie wir im Eingang dieser Vorlesung sahen, bei konstantem äusseren Druck ebenfalls um $p v \cdot \Sigma \nu'$ gröfser. Will man in die Reaktionsenergie A den Wert $p v \Sigma \nu'$ einzubeziehen und damit die Gleichgewichtsdefinition ändern, so hat man unserem Ausdruck 29) für die Reaktionsenergie auf der rechten Seite das Äquivalent von $p v \cdot \Sigma \nu'$ nämlich $RT \Sigma \nu'$ hinzuzuaddieren.

Wenn wir nicht Gleichgewichtszustände der Gase praktisch bestimmen, sondern Werte der Reaktionsenergie messen, so benutzen wir dazu, wie früher erwähnt, Gaselemente. Ein solches ist die Grovesche Knallgaskette. Sie liefert die maximale elektrische Energie A_e . Arbeitet sie bei konstantem Druck, so leistet uns, da ein Mol verschwindet ($-2\text{H}_2 - \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$), die Atmosphäre ausserdem die Arbeit $p v$ gegen das System. Bei Berücksichtigung derselben wäre also die maximale Arbeit gleich $A_e - p v$ oder allgemein $A_e + p v \Sigma \nu'$. Wollen wir dies als maximale Arbeit A der Kette auffassen, so müssen wir rechts in Gleichung 29) den Ausdruck $+ RT \Sigma \nu'$ zufügen. Es ist aber wesentlich einfacher, A_e als maximale Arbeit anzusprechen und dann die Gleichung ohne Änderung zu benutzen.

Alle bekannten Fälle kommen auf diese beiden Beispiele hinaus und darum scheidet die äufsere Arbeit gegen den atmosphärischen Druck zweckmäfsigerweise aus allen Betrachtungen aus.

Die Formeln 28) und 29) werden identisch, wenn $\Sigma \nu'$ gleich Null, die Molekülzahlen also auf beiden Seiten der chemischen Gleichung dieselben werden. Denn in diesem Falle ist $\Sigma \nu' \cdot \ln c'$ gleich $\Sigma \nu' \cdot \ln p'$.