

# I. Vorlesung.

---

## Die latente Wärme der chemischen Umsetzung und ihre Beziehung zur Reaktionsenergie.

Meine Herren! Diese Vorträge sind bestimmt, Ihnen die Bedeutung der Wärmegrößen, insbesondere der Reaktionswärme und der spezifischen Wärmen für den Ablauf von Gasreaktionen bekannt zu machen. Die Thermochemie befaßt sich mit der Frage, wieviel Wärme bei einer gegebenen Gasumsetzung frei wird, wenn die Reaktion vollständig verläuft, aber sie läßt die Frage offen, ob sie vollständig verläuft oder bei einem Gleichgewichtszustande Halt macht. Alle einfachen Gasreaktionen sind in ihrem Ablauf durch Gleichgewichtszustände begrenzt und darum unvollständig. Oft, ja meist, wird diese Unvollständigkeit erst bei hohen Temperaturen merklich.<sup>1)</sup> Aber gerade die Erscheinungen bei hohen Temperaturen haben bei den Gasreaktionen besonderes Interesse. In dem Bereich niedriger Temperaturen sind die Reaktionen der Gase untereinander oft träge. Die Einflüsse der Reaktionsgeschwindigkeit, welche vom Standpunkte der Wärmetheorie aus nicht vorherzusehen sind, beherrschen dann den Vorgang. Je höher die Temperaturen werden, um so mehr treten sie zurück, und die theoretisch zugänglichen Gleichgewichtserscheinungen treten in den Vordergrund. Nur

---

<sup>1)</sup> Theoretisch kann man jede Reaktion als umkehrbar ansprechen. Die Umkehrbarkeit muß aber erfahrungsgemäß unter irgend welchen Bedingungen zu konstatieren sein, wenn die theoretische Betrachtung naturwissenschaftlich nützlich sein soll.

diese Gleichgewichtserscheinungen sollen uns hier beschäftigen.<sup>1)</sup> Ihr Zusammenhang mit den Massenwirkungen der Reaktionsteilnehmer ist oft erörtert worden. Der Einfluss, den die spezifischen Wärmen der Stoffe üben, hat man hingegen nur ganz wenig verfolgt. Wohl hat ihn Le Chatelier<sup>2)</sup> in einer umfassenden Arbeit über die Dissoziationsverhältnisse schon vor langer Zeit in Formeln und Beispielen erläutert. Aber die allgemeine Beachtung, die er verdient, ist ihm nicht zuteil geworden. Die Folge ist, dass unsere Tatsachenkenntnis gering und die verfügbaren Beispiele knapp an Zahl sind. Der Gegenstand besitzt aber eine so allgemeine Bedeutung, dass es der Mühe verlohnt,

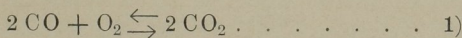
<sup>1)</sup> Dabei sind nur »echte« Gleichgewichte gemeint, die von beiden Seiten erreichbar sind. Von den nur einseitig erreichbaren »falschen« Gleichgewichten und ihrem Verhältnis zu passiven Widerständen und Reaktionsgeschwindigkeiten wird in der letzten Vorlesung die Rede sein.

Rechnungen  
von Jüptner  
v. Jonstorff.

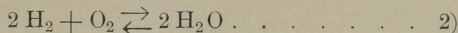
<sup>2)</sup> Annales des Mines VIII 13 (1888) 157. Neuerdings hat Herr Jüptner v. Jonstorff ausführliche numerische Rechnungen über den Gegenstand angestellt, die indessen Bedenken erwecken. In der ersten bezüglichen Arbeit nämlich (Z. f. anorg. Chemie 39, 19 [1904]) verwechselt Herr v. Jüptner die Vorzeichen der spez. Wärmen und gelangt so zu falschen Formeln und Werten. In einer späteren Abhandlung (vgl. dazu Z. f. Elektrochemie X [1904] 711) berichtigt er die Vorzeichen, setzt aber neuerdings die spez. Wärmen bei konstantem Druck für jene bei konstantem Volumen (Z. f. anorg. Chemie 41 [1904] 236). Bei der Berechnung des Ammoniakgleichgewichtes sieht Herr v. Jüptner (l. c. 41, 1904) den Zustand nach vollständigem Reaktionsablaufe für jenen Gleichgewichtszustand an, bei dem die Konzentration aller am Umsatz teilnehmenden Stoffe gleich eins ist. Beim Stickoxydgleichgewicht verwechselt er die latente Wärme der chemischen Reaktion mit ihrer Wärmetönung. Andere Einwände ergeben sich daraus, dass Herr v. Jüptner die Zahlen, welche er den numerischen Rechnungen zugrunde legt, nicht genauer geprüft, sondern als feststehend übernommen hat. Man vgl. z. B. seine Voraussetzungen über die spez. Wärme des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen mit den bei Kunz (Drude's Ann. d. Physik 14 (1904) 309) zusammengestellten Ergebnissen der Beobachtung. Schliesslich ist zu bemerken, dass die von Herrn v. Jüptner in einer eigenen kleinen Abhandlung (Z. f. anorg. Chemie 40, 65 [1904]) erläuterte Bedeutung gewisser Zahlen für die einzelnen Gasreaktionen auf einer missverständlichen Auffassung beruht. Die von Herrn v. Jüptner berechneten Zahlen hängen, von den Fehlern der Berechnungsart abgesehen, stark von den Näherungsausdrücken ab, durch welche der Zusammenhang der spez. Wärmen mit der Temperatur dargestellt wird.

sich genau mit ihm vertraut zu machen. Lediglich nämlich durch die Betrachtung des gemeinsamen Einflusses der Massenwirkungen und der spezifischen Wärmen gelangen wir zu der Möglichkeit, aus Beobachtungen bei einer Temperatur auf die Erscheinungen zu schliessen, die bei einer tausend Grad höheren Temperatur und abweichender Gaszusammensetzung stattfinden werden. Ja, die Theorie gewährt uns die Aussicht, ohne Bestimmung der Massenwirkungseinflüsse lediglich aus den Wärmegrößen alle Kenntnis von den Gleichgewichtserscheinungen bei Gasreaktionen abzuleiten, die bei hoher Temperatur geschehen. Zu diesem letzten Schritte fehlen uns indessen noch die befriedigenden Bestätigungen, weil unsere Kenntnis von den spezifischen Wärmen der Gase bisher unzureichend geblieben ist.

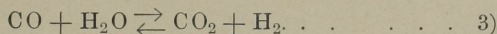
Die Gasreaktionen bei hohen Temperaturen haben vielfach ein sehr großes praktisches Interesse. Zunächst sind die Heizvorgänge, bei denen Kohlensäure und Wasserdampf entstehen, zu nennen. Kohlensäure und Wasserdampf zerfallen bei sehr hohen Temperaturen in freien Sauerstoff und Kohlenoxyd bzw. Wasserstoff. Die Abhängigkeit, in welcher die Kohlensäuredissoziation und die Wasserdampfspaltung von der Zusammensetzung des Gasgemisches und der Temperatur stehen, bildet eine erste wichtige Frage, deren Beantwortung durch die Anwendung der mechanischen Wärmelehre gefunden werden muß. Die beiden Reaktionen:



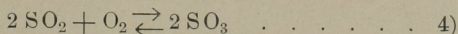
und



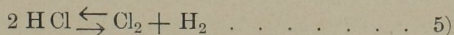
sind miteinander durch die Beziehung verknüpft:



Ob diese sogenannte »Wassergasreaktion« bei gegebenen Gehalten der vier Stoffe im Gasgemisch und bei einer bekannten hohen Temperatur im einen oder im andern Sinne abläuft, läßt sich angeben, wenn man die Dissoziationsverhältnisse der in 1) und 2) dargestellten Vorgänge kennt. Derartige Dissoziationen besitzen weiterhin eine große anorganisch-technische Bedeutung. Die Reaktion

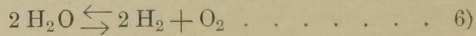


bildet bekanntlich die Grundlage der modernen Schwefelsäurebereitung. Die beiden Reaktionen

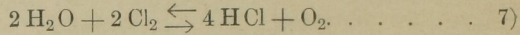


Technisches  
Interesse der  
Gasreaktionen  
bei hoher  
Temperatur.

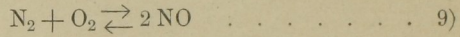
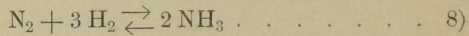
und



liefern in gegenseitiger Verknüpfung den interessanten Chlorprozess nach Deacon



Die Möglichkeit, Ammoniak aus den Elementen, Stickoxyd und damit weiterhin Salpetersäure und Nitrate aus der Luft zu gewinnen, wird durch die Beziehungen geregelt, welche die mechanische Wärmetheorie für die Reaktionen



liefert.

Das Gasgrundgesetz.

Die thermodynamischen Grundbeziehungen, die wir betrachten wollen, sind ebenso der Anwendung auf Reaktionen fester und flüssiger Stoffe wie auf solche der Gase fähig. Sie werden in mannigfachen Formen namentlich für geschmolzene und gelöste Stoffe benutzt. Sie nehmen aber bei den gasförmigen Stoffen eine besonders einfache Gestalt an, weil bei diesen Druck, Volumen und Temperatur durch eine einfache Beziehung verknüpft sind, während bei den geschmolzenen und gelösten Stoffen gleich allgemeine Beziehungen dieser drei Größen nicht bekannt sind. Bei den Gasen gilt ( $p$  = Druck,  $v$  = Volumen)

$$pv = RT \dots \dots \dots 10)$$

Betrachten wir als Einheit der Masse das Mol, so liefert uns die Erfahrung die Tatsache, daß beim Drucke einer Atmosphäre (d. h. 760 mm Hg am Meeresspiegel unter 45° geographischer Breite) diese Masseneinheit **22,412 l** einnimmt, wenn die Temperatur 0° C beträgt. Die Gleichung 10) verlangt, daß die Temperatur in Graden der absoluten Skala gerechnet wird. Der Nullpunkt dieser Skala wird allgemein zu  $-273^\circ \text{C}$  gesetzt. Er ist gleich dem reziproken Wert, welchen der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\left(\frac{1}{273}\right)$  der idealen Gase besitzt. Der Wert dieses Ausdehnungskoeffizienten ist bei den praktischen Gasen ein klein wenig verschieden. Durch eine genaue Berücksichtigung der kleinen Abweichungen, welche die praktischen Gase bei der Zusammendrückung und Ausdehnung von den idealen Gasen zeigen, läßt sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des

idealen Gases finden<sup>1)</sup>. Er beträgt  $\frac{1}{273,09}$ . Der absolute Nullpunkt liegt danach, genau betrachtet, nicht bei  $-273^{\circ}\text{C}$ , sondern um  $0,09^{\circ}$  tiefer<sup>2)</sup>. Diese Abweichung ist für unsere weiteren Rechnungen ohne Belang, doch beachten wir sie hier, um den Wert  $R$  möglichst scharf zu bestimmen. Er ergibt sich zu

$$\frac{22,412 \cdot 1}{273,09} = 0,08207.$$

Die Gaskonstante in Liter-Atmosphären.

Dieser Wert von  $R$  ist in den Einheiten Liter  $\times$  Atmosphären (Literatmosphären) ausgedrückt. Rechnen wir das Volumen in ccm und den Druck in Dynen pro qcm so wird

$$R = \frac{22412 \cdot 76 \cdot 13,596 \cdot 980,6}{273,09} = 0,83155 \cdot 10^8 \text{ abs. Einheiten } \left( \frac{\text{erg}}{T} \right).$$

Die Gaskonstante in absoluten Einheiten.

Hier ist 76 die Höhe der Quecksilbersäule, welche 1 Atm. Druck übt, in cm, 13,596 das Gewicht eines ccm Hg in Gramm,  $76 \cdot 13,596$  also in Gramm das Gewicht einer Quecksilbersäule, welche den Druck einer Atmosphäre auf einen qcm übt. Da das Grammgewicht unter  $45^{\circ}$  Breite am Meeresspiegel 980,6 Dynen entspricht, so ist  $76 \cdot 13,596 \cdot 980,6$  der Druck einer Atmosphäre auf die Flächeneinheit (1 qcm) in Dynen, also der Druck einer Atmosphäre auf den Stempel eines Zylinders von 1 qcm Querschnitt, in welchem sich 1 Mol (22412 ccm) Gas befindet, in absolutem Maß.

Für unsere Betrachtungen ist es am bequemsten,  $R$  im Wärmemaß (Gramm-Kalorien) zu messen. Zu dem Ende bedarf es der Kenntnis des Wertes der Grammkalorie in absoluten Einheiten.

Die Kalorie in absoluten Einheiten.

Der Wert der Grammkalorie hängt von der Temperatur ab, für welche wir sie bestimmen. Am üblichsten ist es heute, dafür die Wärmemenge zu setzen, welche 1 g Wasser von  $15^{\circ}$  auf  $16^{\circ}\text{C}$ <sup>3)</sup> erwärmt. Die Wärmemenge, um 1 g Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  zu erhitzen, ist um  $0,6\%$  größer. Diese etwas größere »Nullpunktkalorie« wurde in älterer Zeit (bis etwa 1880) vorzugsweise

<sup>1)</sup> Wegen der Theorie siehe Mach, Prinzipien der Wärmelehre (1900) 2. Aufl. S. 309.

<sup>2)</sup> Siehe Daniel Berthelot, Z. f. Elektrochemie X (1904) 621 und Nernst, ebenda 629.

<sup>3)</sup> Oder genauer von  $14\frac{1}{2}^{\circ}$  auf  $15\frac{1}{2}^{\circ}$ . Man vgl. Warburg's Referat über die Wärmeeinheit auf der Naturforscherversammlung in München (1899, Bericht über die Verhandlungen S. 62).

als Einheit genommen. An ihrer Statt führten dann Schuller und Wartha<sup>1)</sup> jene Wärmemenge als Einheit ein, welche 0,01 g Wasser von 0° auf 100° erwärmt. (Ostwald<sup>2)</sup> bezeichnet das Hundertfache dieser Größe mit  $K$  und nimmt es als Einheit). Diese »mittlere Kalorie« ist nahezu gleich der 15°-Kalorie<sup>3)</sup>. Das mechanische Wärmeäquivalent, bezogen auf die 15°-Kalorie wird von der Mafseinheitenkommission der Deutschen Bunsengesellschaft zu  $41,89 \cdot 10^6$  erg gesetzt<sup>4)</sup>. Damit ergibt sich

$$R = \frac{0,83155 \cdot 10^8}{41,89 \cdot 10^6} = 1,98507 \left( \frac{\text{g-cal.}}{T} \right).$$

Wir benutzen späterhin bei numerischen Rechnungen den abgekürzten Wert **1,98**, welcher dem genauen Werte von  $R$  sowohl bei Benutzung der 15°-Kalorie, wie der Nullpunkts- und der mittleren Kalorie nahe liegt.

Die Gaskonstante im Wärmemaß.

Gleichgewicht und Triebkraft der Reaktion.

Die Reaktionen 1) bis 9) verlaufen sämtlich bis zu Gleichgewichtszuständen. Das Kennzeichen des Gleichgewichtszustandes besteht darin, daß die Reaktion weder im einen noch im andern Sinne freiwillig fortzuschreiten vermag. Die Triebkraft der chemischen Reaktion ist also im Gleichgewichtszustande gleich Null. Können wir die Zusammensetzung der Gasmasse im Gleichgewichtszustande für irgend eine Temperatur, so können wir zunächst die Triebkraft der Reaktion bei derselben Temperatur aber anderer Zusammensetzung der Gasmasse als den Abstand vom Gleichgewicht auffassen und, wie sich weiterhin ergeben wird, ausdrücken.

Es liegt zunächst nahe, als Reaktionsenergie den ganzen Betrag von Arbeit anzusprechen, den die Triebkraft der chemischen Reaktion bei dem Ablauf eines Umsatzes leisten kann. Für die theoretische Behandlung ist das indessen unzweckmäßig.

Reaktionsenergie und Zusammensetzung.

Die Triebkraft der chemischen Reaktion ändert sich nämlich während des Umsatzes mit der fortschreitenden Veränderung in der Zusammensetzung der reagierenden Masse kontinuierlich.

<sup>1)</sup> Wied. Ann. 2 (1877) 365.

<sup>2)</sup> Lehrbuch d. allg. Chemie II<sub>2</sub> (Leipzig 1893) S. 72.

<sup>3)</sup> Nach Behn (Drudes Ann. 16 (1905) 653) ist die mittlere Kalorie um 0,3‰ kleiner, nach Dieterici (ebenda S. 593) um 2,0‰ größer als die 15°-Kalorie. Andere Angaben macht Planck, Thermodynamik (Leipzig 1905) 2. Aufl. S. 31.

<sup>4)</sup> Zeitschr. f. Elektrochemie IX (1903) 686.

Je mehr wir uns dem Gleichgewichte nähern, bei dem die Reaktion ihr Ende erreicht, um so kleiner wird sie. Bezeichnen wir als Einheit des Umsatzquantums den Umsatz solcher Mengen, wie sie in den Gleichungen 1) bis 9) auftreten, also z. B. den Umsatz von einem Mol  $O_2$  und zwei Molen  $H_2$  zu zwei Molen  $H_2O$ , so ist die Reaktionsenergie in jedem Momente, in dem der unendlich kleine Bruchteil  $dx$  dieses Einheitsquantums der Umsatzmenge reagiert, gleich der Triebkraft  $A$ , multipliziert mit der Umsatzmenge  $dx$ . Die gesamte Umsatzenergie müßten wir finden, indem wir mit Hilfe der Integralrechnung die Summe aller Werte  $A \cdot dx$  bildeten, nachdem wir  $A$  als Funktion von  $x$  ausgedrückt hätten. Ein derartiger Ausdruck würde unübersichtlich und schwierig sein. Man denkt sich deshalb die Gasmasse lieber so groß, daß die Veränderung beim Umsatz des Einheitsquantums keine merkliche Änderung der Zusammensetzung und mithin keine merkliche Änderung der Triebkraft hervorruft. Man erhält dann für das Produkt aus der Triebkraft, multipliziert mit der Einheit der Umsatzmenge (id est 1 Mol), den Wert  $A \cdot 1 = A$  und faßt dies als die Reaktionsenergie auf. Der Wert der Reaktionsenergie  $A$  kennzeichnet also nur eine einzige winzige Phase im Fortgange der Reaktion, bei welcher die Zusammensetzung konstant bleibt, aber er gibt uns Auskunft, wie weit wir von dem Ende der Reaktion, d. h. vom Gleichgewichte, entfernt sind, in welchem  $A = \text{Null}$  ist, und damit gewährt er uns alle wesentliche Belehrung.

Die Reaktionsenergie  $A$  kann in jedem uns bequemen Energiemaße ausgedrückt werden. Wir werden sie im folgenden stets in Grammkalorien messen, indem wir nach Tunlichkeit die  $15^0$ -Kalorie als Einheit der Wärmeenergie benutzen. Eine vollständige Einheitlichkeit des kalorischen Maßes ist nicht möglich. Die älteren Daten sind vielfach ohne nähere Definition der Kalorie ausgedrückt, und selbst die Möglichkeit einer sicheren Umrechnung ist durch die mitgeteilten Daten nicht immer gegeben. Die Geringfügigkeit des Unterschiedes von mittlerer, Nullpunkts- und  $15^0$ -Kalorie macht diese Unsicherheit erträglich.

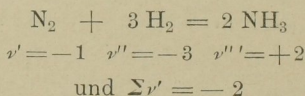
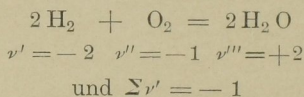
Maß der Reaktionsenergie.

Indem wir uns die Zusammensetzung der Gasmasse während der Reaktion unveränderlich denken, bleibt uns noch die Wahl, ob wir die Zusammensetzung durch die Anzahl der Mole in der Volumeneinheit (Liter), d. h. durch die Konzentrationen oder durch die Partialdrucke ausdrücken wollen. Diese Wahl ist in doppeitem Sinne von Belang.

Ausdruck der Zusammensetzung.

Gehen wir nämlich von den Verhältnissen bei einer Temperatur zu solchen bei anderer Temperatur über, indem wir die Zusammensetzung gleich denken, so macht es einen Unterschied, ob wir die Zusammensetzung durch die Konzentrationen oder durch die Partialdrucke definiert haben. Im ersteren Falle bleiben die Konzentrationen und damit auch das Volumen der Gasmasse konstant, und folglich wird beim Erhitzen der Druck der Gasmasse größer. Im zweiten Falle bleiben hingegen die Partialdrucke und damit auch deren Summe, d. i. der Gesamtdruck, konstant, und die Erhitzung vermehrt dann das Volumen. Wir finden es einfacher, zunächst die Konzentrationen als maßgebliche Größen für die Zusammensetzung zu wählen und an den entwickelten Ausdrücken später jene kleinen Änderungen vorzunehmen, die notwendig sind, um die Ausdrücke mit Einsetzung der Partialdrucke benutzen zu können.

Aber es gibt noch einen zweiten Gesichtspunkt. Denken wir an Reaktionen wie die Wasserbildung oder die Ammoniakbildung aus den Elementen, bei denen eine Veränderung der Molekülzahl stattfindet, so wird auch bei Beschränkung der Betrachtung auf eine einzige Temperatur ein Unterschied sein, je nachdem wir konstantes Volumen oder konstanten Druck voraussetzen. Bezeichnen wir die Molekülzahlen mit  $\nu'$ ,  $\nu''$ ,  $\nu''' \dots$ , wobei wir die Molekülzahlen der verschwindenden Stoffe negativ rechnen, z. B.



so wächst bei konstantem Druck das Volumen während der Reaktion um  $(\Sigma \nu') \cdot v$  ( $v = \text{ein Molekularvolumen}$ ).<sup>1)</sup> Damit ist eine Leistung äußerer Arbeit (gegen die Atmosphäre) verknüpft, welche beim äußeren Druck  $p$  den Wert  $(\Sigma \nu') p v$  besitzt.<sup>2)</sup> Bei

<sup>1)</sup> In beiden Beispielen ist der Volumenzuwachs natürlich negativ.

<sup>2)</sup> In beiden Beispielen ist die Arbeitsleistung negativ. Die Gasmasse nimmt Arbeit auf.



konstantem Volumen fällt diese Arbeitsleistung weg. Wir werden später erkennen, daß diese Arbeit in allen Fällen ohne Interesse ist und aus unseren Formeln stets herausfällt. Vorerst begnügen wir uns, ihre Berücksichtigung dadurch entbehrlich zu machen, daß wir zur Definition der Zusammensetzung die Konzentrationen in Molen pro Liter verwenden und strenge daran festhalten, daß bei allen betrachteten Veränderungen das Volumen konstant bleibt.<sup>1)</sup>

Die Gleichgewichtslage ist abhängig von der Temperatur. Eine Gasmischung, die bei einer Temperatur im Gleichgewicht ist, wird es bei einer anderen Temperatur nicht sein. Die Größe  $A$ , welche den Abstand vom Gleichgewicht mißt, würde keinen bestimmten Sinn geben, wenn wir zuließen, daß in der betrachteten Reaktionsphase, in welcher die Zusammensetzung der Gasmischung nicht merklich sich ändert, die Temperatur eine Verschiebung erfährt. Denken wir uns bei der Reaktion, z. B. der Wasserdampfbildung aus Knallgas, den Vorgang in unendlich viele winzige Stufen zerlegt, so wird mit der Zusammensetzung auch die Temperatur auf jeder Stufe konstant bleiben, weil eine unendlich kleine Umsatzmenge auch nur eine unendlich kleine Wärmemenge in Freiheit setzt, die die Temperatur der ganzen Gasmasse nicht um einen endlichen Wert ändert. Indem wir dann wieder die Gasmasse so groß denken, daß der Umsatz eines Mols an der Zusammensetzung nichts Merkliches ändert und deswegen der Wert  $dx$  gleich 1 genommen werden kann, schaffen wir zugleich Bedingungen, unter denen die Wärmeentwicklung, die den Umsatz eines Mols begleitet, verschwindend wird; denn die Reaktionswärme wird sich auf eine riesige Masse verteilen. Die Reaktionsenergie  $A$  gilt also für konstant bleibende Zusammensetzung und Temperatur der reagierenden Gasmasse.

Reaktions-  
energie und  
Temperatur.

Vergleichen wir die Bedingungen, unter denen die Reaktionsenergie  $A$  im eben erläuterten Sinne bestimmt werden soll, mit den aus der Thermochemie bekannten Bedingungen, unter denen die Reaktionswärme bestimmt wird, so tritt uns ein wichtiger Unterschied entgegen. Die Reaktionswärme ermitteln wir, indem wir dafür sorgen, daß die Reaktionsteilnehmer zu Anfang und zu Ende des Umsatzes dieselbe oder doch annähernd dieselbe

Reaktions-  
energie und  
Reaktions-  
wärme.

<sup>1)</sup> Siehe Anmerkung 2 S. 16.

Temperatur haben.<sup>1)</sup> Ob die Reaktionsmasse während des Umsatzes vorübergehend auf eine höhere Temperatur kommt, ist unerheblich, da die erzeugte Wärmemenge nach elementaren Grundsätzen nur vom Anfangs- und Endzustande abhängt, und im Falle, daß Anfangs- und Endtemperatur übereinstimmen, stets dieselbe ist, als wenn die Temperatur während der Reaktion dauernd konstant geblieben wäre. Die Reaktionswärme wird also ebenso wie die Reaktionsenergie für isothermen Reaktionsablauf bestimmt. Die Änderung der Mengenverhältnisse während der Reaktion aber wird bei der Bestimmung der Reaktionswärme zugelassen, während sie bei der Feststellung der Reaktionsenergie ausgeschlossen ist. Vom experimentellen Standpunkte betrachtet, würde die Messung der Reaktionswärme beim Umsatz einer winzigen kleinen Menge  $dx$  praktisch nicht durchführbar sein, weil sie zu klein ausfiel. Entscheidend dafür, daß man die Änderung der Zusammensetzung bei ihr ganz beiseite setzt, ist aber die Erfahrung, daß die Reaktionswärme insbesondere bei den Gasen mit der Zusammensetzung des reagierenden Gemenges sich nicht ändert. Die Reaktionsenergie der Knallgasverbrennung ändert sich, wenn wir das Knallgas mit Stickstoff verdünnen, die Reaktionswärme bleibt dieselbe.

Messung der  
Reaktions-  
wärmen bei  
Gasen.

<sup>1)</sup> Die Kalorimetrie benutzt im allgemeinen zwei Prinzipien. Sie nimmt entweder die Reaktion in einem Gefäße vor, das in einem großen Wärmereservoir, meist einem Wasserbehälter von bekannter Wärmekapazität sich befindet, und ermittelt die Temperaturzunahme, die praktisch niemals mehr als wenige Grade beträgt. Nach einer allgemeinen Erfahrung ist die Änderung der Reaktionswärme mit der Temperatur eine sehr langsame. Wenn also die Temperatur des Wasserbehälters etwa von  $10^\circ$  auf  $20^\circ$  C durch die Reaktion erhöht wird, so hat es keinen Anstand, anzunehmen, daß der beobachtete Wert mit aller erwünschten Genauigkeit demjenigen gleich ist, der aufgetreten wäre, wenn das Kalorimeter eine tausendfach größere Wärmekapazität besäße und die Anfangs- und Endtemperatur darnach  $14,995^\circ$  bzw.  $15,005^\circ$  betragen hätte. Wir erhalten also aus der Messung die Reaktionswärme für den isothermen Ablauf des Vorganges bei  $15^\circ$ . Das zweite Prinzip, welches in dem Kalorimeter von Junkers (Bueb, Journal für Gasbel. u. Wasserversorgung, 1893 S. 81; Haber, ebenda 1897, S. 751) in einer für die technische Gaschemie sehr bequemen Form verwirklicht worden ist, besteht darin, daß man durch strömen des Wasser unter Benutzung des Gegenstromprinzipes die Reaktionsprodukte genau auf die Temperatur der Ausgangsstoffe bringt und die von dem Wasser mitgenommene Wärmemenge ermittelt.

Denken wir uns eine Reaktion bei konstanter Temperatur und Zusammensetzung, bei der weder mechanische noch elektrische Arbeit irgendwelcher Art geleistet wird, so ist die auftretende Wärme das Maß für die gesamte Energieänderung bei diesem Vorgang. Indem Wärme in Freiheit gesetzt wird, nimmt die Gesamtenergie der am Umsatz beteiligten Stoffe offenbar ab. Ist die Reaktionswärme, die wir im Kalorimeter ermitteln, unabhängig von der Zusammensetzung der Reaktionsmasse, so stellt sie ohne alle weiteren Korrekturen die Abnahme der Gesamtenergie dar. (Bei gelösten Massen muß man diese Unabhängigkeit von Fall zu Fall prüfen. Es ist das leicht durchführbar, indem man jeden einzelnen der am Umsatz beteiligten Stoffe darauf prüft, ob er bei der Veränderung der Konzentration Wärme aufnimmt oder entbindet. Findet eine solche Wärmeänderung bei keinem Stoffe statt, so ist die Reaktionswärme von der Zusammensetzung unabhängig. Treten solche „Verdünnungswärmen“ auf, so bleibt festzustellen, ob und wie weit sie sich etwa gegenseitig kompensieren. Bei den Gasen sind die „Verdünnungswärmen“ winzig und für unsere Zwecke gleich Null zu rechnen.) Die Reaktionswärme, bezogen auf die früher beschriebene Einheit des Umsatzquantums, heißt in der Thermochemie die Wärmetönung der Reaktion. Für diese thermochemische Größe wollen wir von jetzt an das Zeichen  $Q$  verwenden. Für die Abnahme, welche die Gesamtenergie erleidet, wenn die Einheitsmenge bei konstanter Zusammensetzung sich umsetzt, wollen wir nach üblicher Nomenklatur das Zeichen  $U$  setzen. Die Verschiedenheit des Zeichens erinnert uns daran, daß die Einsetzung von  $Q$  für  $U$  stets die Voraussetzung einschließt, daß die Änderung der procentischen Zusammensetzung die Wärmetönung nicht beeinflusst.

Reaktions-  
wärme und  
Abnahme der  
Gesamtenergie.

Die Triebkraft der Reaktion ist in der synthetischen Chemie eine Größe, die gefühlsmäßig auf Grund eines gewissen wissenschaftlichen Taktes abgewogen wird. Man spricht von stärkeren und schwächeren chemischen Agentien, ohne diese Stärke in greifbaren Einheiten zu messen.

Bestimmung  
der Reaktions-  
energie.

Kräfte messen wir sonst allgemein in der Naturwissenschaft durch Gegenkräfte, die wir ihnen in den Weg stellen. Überall, wo wir die Gegenkraft gleichartig der zu messenden Kraft wählen können, ist diese Bestimmungsweise unserer Vorstellung ohne weiteres einleuchtend. Während wir aber mechanische Kräfte an der Wage durch Gewichte, elektrische mit der Wheat-

stoneschen Brücke durch elektrische Gegenkräfte leicht bestimmen können, fehlt uns die Möglichkeit, auf chemischem Gebiet die Triebkraft durch eine gleichartige Gegenkraft zu bestimmen. Wir müssen uns also ungleichartiger Gegenkräfte bedienen, deren Verknüpfung mit den chemischen Kräften nicht unmittelbar zutage liegt und deshalb der Vorstellung schwerer geläufig wird. Solche ungleichartige Gegenkräfte können mechanischer und elektrischer Art sein. Mechanische Gegenkräfte sind praktisch nur anwendbar, wenn die Reaktion unter Volumenänderung verläuft. Denn nur in diesem Falle wird sie durch äußere Druckkräfte beeinflusst. Für Reaktionen, die bei konstantem Volumen geschehen, kommen solche mechanische Gegenkräfte praktisch also nicht in Frage. Elektrische Gegenkräfte sind bei manchen Gasreaktionen gut anwendbar. Die Bildung des Wasserdampfes aus Wasserstoff und Sauerstoff z. B., oder die des Salzsäuregases aus Chlor und Wasserstoff, können wir mit Hilfe verdünnter Schwefelsäure (da reines Wasser nicht leitet) bzw. starker wässriger Salzsäure so vornehmen, daß sie elektrische Energie liefern. Anordnungen dieser Art heißen Gaselemente. Die elektrische Gegenkraft, die wir anwenden müssen, um die Kraft eines solchen Gaselementes gerade zu kompensieren, ist identisch mit der Triebkraft des im Gaselemente ablaufenden chemischen Vorganges. Bei den meisten Gasreaktionen aber ist dieser Weg ungangbar. Dann bleibt uns lediglich die Möglichkeit, auf chemischem Wege jene Zusammensetzung der Gasmasse zu finden, bei der die Reaktion stillsteht, gleichviel, ob wir sie vorwärts oder rückwärts laufen zu lassen versuchen. Wir erkennen dann, daß bei dieser Zusammensetzung die Triebkraft Null ist und berechnen ihren Wert für andere Gaszusammensetzungen mit Hilfe oft geprüfter Gesetze, die wir weiterhin kennen lernen werden.

Die latente  
Wärme der  
Reaktion.

Ermitteln wir in der erläuterten Art einerseits die Reaktionsenergie andererseits die Abnahme der Gesamtenergie, so können die Beträge wohl durch einen Zufall gleich sein. Im allgemeinen aber sind beide Größen verschieden. Am auffallendsten ist der Unterschied, wenn wir von den verschiedenen Phasen der Reaktion, die einander folgen, die letzte betrachten, bei der der Abstand vom Gleichgewicht und damit die Triebkraft verschwindend klein ist. Die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  ist in dieser Phase so groß wie in jeder früheren. Diese Abnahme aber vermag uns nur mehr Wärme zu liefern, während die Triebkraft

der Reaktion und mit ihr die Fähigkeit, elektrische Energie zu liefern, verschwunden ist. Wählen wir in dem zuvor gestreiften Elemente, welches Chlorgas und Wasserstoffgas zu Salzsäuregas vereinigt, die Konzentration des Chlors, des Wasserstoffs und des Salzsäuregases so, daß dieses System sich unendlich nahe beim Gleichgewicht befindet, so ist die elektromotorische Kraft unendlich klein, während die Wärmetönung (für Bildung von 2 Molen HCl) nach wie vor den hohen Betrag von 44 000 Kalorien erreicht. Durch die Wahl der Konzentrationsverhältnisse haben wir es in der Hand, dem Unterschied der Reaktionsenergie  $A$  und der Reaktionswärme  $Q$  alle möglichen Werte zu geben. Dieser Unterschied ist ferner bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen davon abhängig, welche Temperatur wir wählen. Der größte Arbeit leistende chemische Vorgang verknüpft sich also je nach den Verhältnissen der Konzentration und Temperatur mit dem Auftreten und Verschwinden bestimmter Beträge an fühlbarer Wärme. An diese Tatsache knüpft sich die gesamte Anwendung der Thermodynamik auf chemische Vorgänge. Die Entwicklung der Chemie hat es mit sich gebracht, daß dieser Zusammenhang uns bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen nicht geläufig ist, während wir ihn bei den auf das nächste verwandten Erscheinungen der Formartänderung (Aggregatzustandsänderung) als völlig selbstverständlich betrachten. Wir sind immer geneigt, bei der chemischen Reaktion anzunehmen, daß die Reaktionsenergie, die wir, wie erläutert, durch die Arbeitsfähigkeit des Vorganges messen, der Gesamtenergieänderung gleich ist, die wir im Calorimeter ermitteln, während wir bei den Formartänderungen das Gegenteil als selbstverständlich ansehen. Prinzipiell aber besteht zwischen beiden Gruppen von Vorgängen gar kein Unterschied.

Denken wir uns in einem Behälter, der mit einem beweglichen Stempel verschlossen ist, Wasser von der Temperatur  $100^{\circ}\text{C}$ , über welchem sich Wasserdampf befindet, während aufsen auf diesen Stempel der atmosphärische Druck wirkt, so besteht bekanntlich ein Gleichgewicht. Zunahme des Druckes bringt den Kolben zum Hinabsinken, indem der Wasserdampf sich kondensiert. Druckentlastung läßt ihn beliebig hoch steigen, indem sich Wasserdampf aus Wasser bildet, vorausgesetzt nur, daß eine genügende Menge Wassers vorhanden ist. Im einen wie im andern Falle ist dabei angenommen, daß durch Ableitung oder Zuleitung von Wärme dafür gesorgt wird, daß die Tempe-

Vergleich mit  
Formartände-  
rungen.

ratur von  $100^{\circ}\text{C}$  gewahrt bleibt. Kondensiert sich ein Mol Wasserdampf, so wird die außerordentlich große Wärmemenge von 9650 g-cal. frei; bildet sich ein Mol Wasserdampf, so wird die gleiche Menge Wärme verbraucht. Der Umstand, daß bei der Dampfbildung der Kolben gegen den atmosphärischen Druck verschoben und damit eine kleine Arbeit geleistet, bei der Kondensation umgekehrt eine kleine Arbeit von seiten der Atmosphäre aufgewendet wird, trägt zu den 9650 g-cal. wenig bei. Sehen wir von diesem kleinen Betrage ab, so entsprechen jene 9650 g-cal. vollkommen der arbeitsunfähigen Änderung der Gesamtenergie bei der im chemischen Gleichgewicht fortschreitend gedachten Reaktion. Daß dort, wo die Formart sich ändert, bei konstanter Temperatur fühlbare Wärme je nach der Richtung des Vorganges auftritt oder verschwindet, drücken wir durch die allgemein geläufige Angabe aus, daß Wärme beim Verdampfen latent wird, bei der Kondensation aus dem latenten Zustande wieder erscheint. In demselben Sinne können wir mit Helmholtz<sup>1)</sup> von einer latenten Wärme der chemischen Reaktion reden, indem wir den Unterschied zwischen der maximalen elektrischen oder mechanischen Arbeit  $A$ , die wir aus einer isotherm verlaufenden Reaktionsphase gewinnen können, in welcher die Gaszusammensetzung konstant gedacht ist, und der begleitenden Abnahme der Gesamtenergie  $U$  als die latente Wärme des Vorgangs bezeichnen. Die latente Wärme  $q$  der chemischen Reaktion ist also jener Betrag an fühlbarer Wärme, welcher auftritt oder verschwindet, wenn wir die chemische Veränderung in der vollkommensten Art zur Erzeugung mechanischer oder elektrischer Energie verwenden. Die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  ist hingegen, wie in Erinnerung gebracht sei, gleich der Wärme, welche bei derselben Veränderung auftritt, falls jede Erzeugung mechanischer oder elektrischer Energie vermieden ist. Beide Größen sind bei einem arbeitsunfähigen Umsatz gleich (Fall des chemischen Gleichgewichtes), und sonst um den Betrag der Reaktionsenergie (Arbeitsfähigkeit)  $A$  des Vorgangs verschieden. Dies liefert den Ausdruck:

$$A - U = -q \dots \dots \dots 11)$$

Hier bezeichnet uns  $-q$  die verbrauchte »latent werdende«

<sup>1)</sup> Vorlesungen Bd. VI Theorie der Wärme (herausgegeben von Richarz) S. 286 (Leipzig 1903).

Wärme.<sup>1)</sup> Nach einer anderen, ebenfalls von Helmholtz herrührenden Ausdrucksweise bezeichnet man  $A$  als die Abnahme der freien,  $q$  als diejenige der gebundenen Energie.<sup>2)</sup> Wie die latente Wärme der Wasserbildung sich mit der Temperatur ändert, so ist auch die latente Wärme der chemischen Reaktion von der Reaktionstemperatur abhängig. Neu tritt gegenüber den Verhältnissen bei der Formartänderung nur der Umstand bei der chemischen Reaktion auf, daß die latente Wärme auch von der Zusammensetzung des reagierenden Gemenges abhängt, wofür natürlich bei der einfachen Formartänderung eines einheitlichen Stoffes die Möglichkeit fehlt.

Wir können diese latente Wärme der chemischen Reaktion der kalorimetrischen Messung in manchen Fällen direkt zugänglich machen. Läßt sich nämlich die Reaktion in einem galvanischen Elemente vollziehen, so können wir dieses in einem Kalorimeter unterbringen, Widerstände, die den erzeugten Strom in Wärme verwandeln, hingegen in einem zweiten. Mit Hilfe dicker, praktisch widerstandsfreier Drähte läßt sich eine Verbindung des Elementes mit den Widerständen herstellen, in der bei schwachem Strom keine merkliche Wärme aus elektrischer Energie entsteht. Arbeitet das Element, so finden wir im ersten Kalorimeter eine Wärmeänderung, welche (mit einer kleinen Korrektur für die aus Stromstärke und innerem Widerstand des Elementes leicht berechenbare „Stromwärme“) die Größe  $q$  darstellt. Im zweiten Kalorimeter finden wir hingegen im kalorischen Mafse die Reaktionsenergie  $A$ . Bringen wir Element und Stromkreis statt in getrennte Kalorimeter in ein Kalorimeter, so ist die Wärmeezeugung dieselbe, als wenn wir die Reaktion ohne elektrische Hilfsmittel im Kalorimeter vornehmen; sie hat also den Wert  $U$  bzw.  $Q$ . Versuche dieser Art sind tatsächlich durch Jahn<sup>3)</sup> erfolgreich ausgeführt worden.

Direkte Messung  
der latenten  
Wärme.

<sup>1)</sup> Vom reagierenden System aufgenommene Arbeits- und Wärmebeträge werden als negativ, vom reagierenden System abgegebene Arbeits- und Wärmebeträge werden als positiv in diesen Vorlesungen behandelt. Nach 11) ist

$$A + q = U,$$

d. h. die Abnahme der Gesamtenergie  $U$  ist gleich der abgegebenen Arbeit  $A$  und der abgegebenen Wärme  $q$ .

<sup>2)</sup> Sitzungsberichte Berliner Akad. (1882) 1 S. 22 und Ostwalds Klassiker Nr. 124 (herausgegeben von Planck).

<sup>3)</sup> Grundr. d. Elektrochemie, Wien 1895 S. 180. Z. phys. Chem. 18, 399.

Doch wurden dabei nicht Gasreaktionen als Beispiele gewählt. Prinzipiell steht indessen nichts im Wege, diese Versuchsanordnung auch auf Gasreaktionen, z. B. auf die Bildung von Wasserdampf aus Wasserstoff und Sauerstoff, zu übertragen. Wir hätten dazu dem Groveschen Gaselement Sauerstoff und Wasserstoff an den Elektroden zuzuführen und anderseits Wasserdampf in dem Mafse (etwa durch einen trockenen Luftstrom, der über die Zellflüssigkeit geht) wegzunehmen, dafs das Element so viel Wasser durch Verdunstung verliert, wie es durch Vereinigung der Elementargase gewinnt. Das Ergebnis wäre eine isotherme Wasserdampfbildung unter Leistung elektrischer Energie, die im zweiten Kalorimeter in Wärme zurückverwandelt und als solche gemessen wird. Je vollkommener es dabei gelingt, Störungen (durch Polarisation der Elektroden) zu vermeiden, um so mehr wird die Klemmenspannung unserer Zelle ihrer elektromotorischen Kraft nahe kommen. Die elektromotorische Kraft aber ist gleich der Triebkraft der zugrunde liegenden chemischen Reaktion. Im Grenzfall (bei polarisationsfreien Elektroden und verschwindendem inneren Widerstand unserer Zelle) wird die abgegebene elektrische Energie der Reaktionsenergie  $A$  gleich. Werden Sauerstoff und Wasserstoff mit gewöhnlichem atmosphärischen Druck verwandt, während die Temperatur  $25^{\circ}$  C. beträgt und die Wasserdampfspannung den dieser Temperatur entsprechenden Wert (über der als Elektrolyt dienenden verdünnten Schwefelsäure) besitzt, so ist  $A$  für Bildung von 1 Mol Wasserdampf gleich  $+ 52654$  g-cal. nach Boses<sup>1)</sup> Feststellung. Die im ersten Kalorimeter beobachtete Wärmeänderung  $q$  beträgt dann  $+ 5346$  cal. Die Summe  $A + q$  d. i.  $58000$  g-cal. stellt die bekannte Bildungswärme von 1 Mol Wasserdampf dar.<sup>2)</sup> Bei Verwendung verdünnteren Wasserstoffs

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 38 (1901) 13.

<sup>2)</sup> Hier ist die Bildungswärme bei konstantem Druck gemeint, welche diejenige bei konstantem Volumen um  $\frac{1}{2} RT = \frac{1}{2} \cdot 1,98 \cdot 298 = 295$  cal. übertrifft. Diese 295 cal. werden von der äufseren Atmosphäre im ersten Kalorimeter geleistet. Sie ändern also  $q$ , aber sie lassen  $A$  völlig unberührt. Wir können also ebensogut die Summe  $A + q$  als die Wärmetönung bei konstantem Volumen ansprechen, wenn wir von  $q$  die Gröfse von 295 cal. in Abzug bringen. Dies entspricht unserer früheren Feststellung, nach der für die Gröfse der Reaktionsenergie  $A$ , welche wir suchen, die Volumenänderung der Gasmasse bei der isothermen Reaktion ohne Belang ist. Das Nähere über die Wärmetönung bei konstantem Druck und Volumen wird in der zweiten Vorlesung mitgeteilt. (Siehe auch diese Vorlesung S. 8.)



oder Sauerstoffs und ebenso bei höherer Spannung des erzeugten Wasserdampfs (wie sie mit Anwendung eines wärmeren Elektrolyten verknüpft ist) sinkt  $A$ , während  $q$  steigt. Bei Anwendung der Elementargase unter hohem Druck oder bei kleinerer Wasserdampfspannung steigt  $A$ , während  $q$  abnimmt. Die Summe von  $A + q$  aber ist stets gleich der Wärmetönung, welche durch diese Veränderungen nicht merklich beeinflusst wird.

Unsere Aufgabe besteht nun in der Ermittlung des Zusammenhangs der latenten Wärme  $q$  mit der Temperatur und Zusammensetzung einer reagierenden Gasmasse. Wir lösen zunächst die Aufgabe, den Zusammenhang mit der Temperatur zu finden und zwar in zwei Schritten.

Latente Wärme  
u. Temperatur.

Angesichts der Verknüpfung der latenten Wärme und der Arbeitsleistung, welche die Gleichung 11 ausspricht, suchen wir zunächst an einem möglichst einfachen Falle, in dem latente Wärme und Arbeitsleistung uns entgegentreten, die dort bestehende Verknüpfung mit der Temperatur und weisen dann zu zweit nach, daß diese Verknüpfung in allen Fällen besteht, weil sie im Wesen von Wärme und Arbeit begründet ist.

Den einfachsten Fall, in dem sich latente Wärme und Arbeit verknüpfen, bieten uns nicht etwa die Veränderungen der Formart, denn bei diesen haben die beiden Zustände verschiedene Gesamtenergie. Wir finden ihn vielmehr bei der einfachen Expansion eines Gases, bei welcher nach dem »Überströmungs«-Versuche<sup>1)</sup> von Gay-Lussac die Gesamtenergie keine Veränderung erfährt. Die Gesamtenergie eines Gases setzt sich aus seiner chemischen und aus seiner thermischen Energie zusammen. Von der chemischen Energie ist ohne weiteres klar, daß sie so lange dieselbe bleibt, als das Gas sich chemisch nicht ändert. Von der thermischen Energie hat Gay-Lussac durch jenen grundlegenden Versuch bewiesen, daß sie dieselbe bleibt, wenn wir das Volumen des Gases ändern, ohne ihm dabei äußere Arbeit zuzumuten. Zu dem Ende verband er ein gasgefülltes (I) und ein gleich großes evakuiertes (II) Gefäß durch ein Hahnrohr. In beiden Gefäßen war die Temperatur gleich. Öffnete er den Hahn, so strömte das Gas über. Dabei dehnte es sich im Behälter I aus und wurde kälter. Im Behälter II hingegen stieg die Temperatur, indem die ersten überströmenden Anteile von den nachfolgenden zusammengedrückt wurden. Nach dem Druck-

Der Überströmungsversuch.

<sup>1)</sup> Mach, Prinzipien der Wärmelehre 2. Aufl. (1900) S. 198 u. S. 310.

ausgleich war die Gashälfte im ersten Behälter um ebensoviel unter der Anfangstemperatur, wie die Gashälfte im zweiten Gefäß darüber. Die Mitteltemperatur der ganzen Gasmasse hatte also keinerlei Änderung erlitten, während eine solche hätte eintreten müssen, wenn bei der Ausdehnung die thermische Energie des Gases verändert und Wärme vom Gase verschluckt oder freigegeben worden wäre. Der Gay-Lussac'sche Versuch<sup>1)</sup> ist von Joule und Thomson<sup>2)</sup> sehr verfeinert worden, indem sie komprimiertes Gas in konstantem Strome durch ein Stück Buchsbaumholz drückten, welches in einem wärmeundurchlässigen Rohr eingeklemmt war. Vor dem Holz war der Druck  $P$ , dahinter  $p$ . Das Gas expandierte also, indem es von höherem zu niederem Druck gelangte. Dabei wurde Arbeit oder Wärme nach außen nicht abgegeben, und die Temperatur des Gases mußte vor und hinter dem Holzpfropfen identisch sein, wenn die Gesamtenergie durch die Volumvergrößerung keine Änderung erfuhr. Das Ergebnis der Versuche lehrte, daß die Änderungen der Temperatur zwar nicht ganz ausblieben, aber um so geringer waren, je mehr die benutzten Gase dem idealen Verhalten sich näherten. Beim idealen Gase gilt also die Unabhängigkeit der Gesamtenergie vom Volumen mit Strenge; bei praktischen Gasen existieren, namentlich bei niedrigen Temperaturen, kleine Abweichungen<sup>3)</sup>; doch kommen dieselben für unsere Zwecke nicht in Betracht.

Isotherme  
Gasexpansion.

Lassen wir nun ein Gas unter Arbeitsleistung expandieren, indem wir die Temperatur dabei konstant halten, so finden wir, daß Wärme latent wird. Angesichts der Konstanz der Gesamtenergie des Gases entnehmen wir dieser Beobachtung, daß die latent werdende, d. h. verbrauchte Wärme, hier das Äquivalent der geleisteten Arbeit ist. Eine Verschiedenheit würde gleichbedeutend damit sein, daß Energie entweder verschwände

<sup>1)</sup> Eine kritische Beleuchtung desselben und späterer Gay-Lussac'scher Versuche über denselben Gegenstand findet man bei Regnault, Mémoires de l'académie 26 (1862), 11. Man vgl. die sechste Vorlesung.

<sup>2)</sup> Philosophical Transactions Royal Soc. London (1853) 357, (1854) 321; (1862) 579.

<sup>3)</sup> Diese Abweichungen haben in anderem Zusammenhang das größte Interesse. Einmal beruht auf ihnen Lindes schöne Methode der Luftverflüssigung, andererseits erlaubt erst ihre Kenntnis die genaue Festlegung des absoluten Nullpunkts, worauf im Eingang dieser Vorlesung hingewiesen wurde.

oder aus Nichts entstände und das Prinzip von der Konstanz der Energie durchbrochen würde. Nun können wir die Größe der geleisteten Arbeit leicht bestimmen. Dehnt sich ein Gas vom Drucke  $p$  um das unendlich kleine Volumen  $dv$  aus, so ist die geleistete unendlich kleine Arbeit

$$dA = p dv \dots \dots \dots 12)$$

Ersetzen wir  $p$  mit Hilfe von 10) durch den Quotienten  $RT/v$ , so folgt

$$dA = \frac{RT dv}{v} = RT d \ln v \dots \dots \dots 13)$$

Der Fortgang der isothermen Expansion, welcher die Arbeit liefert, stellt die Summe aller dieser unendlich kleinen Größen  $RT d \ln v$  dar. Beträgt das Anfangsvolumen  $v$ , das Endvolumen  $v'$ , so können wir leicht mit Hilfe der Integralrechnung diese Summe bilden ( $\ln$  bedeutet den Logarithmus naturalis):

$$A = RT \int_v^{v'} d \ln v = RT \ln \frac{v'}{v} \dots \dots \dots 14)$$

Indem wir uns erinnern, daß die geleistete Arbeit in diesem Falle mit der latent werdenden Wärme übereinstimmt, erhalten wir

$$A = RT \ln \frac{v'}{v} = -q \dots \dots \dots 15)$$

Diese wichtige Formel sagt keineswegs etwa aus, daß beim isothermen Übergang eines Gasmoles vom kleineren Volumen  $v$  zum größeren  $v'$  stets die Arbeit  $A$  abgegeben werden muß. Wir brauchen nur an den Gay-Lussacschen Überströmungsversuch zu denken, um zu sehen, daß der Wert  $A$  gleich Null sein kann.

Die Arbeitsleistung  $A$  ist die größtmögliche.

Zwischen 0 und  $RT \ln \frac{v'}{v}$  sind alle möglichen Werte der Arbeit denkbar und realisierbar. Der durch die Gleichung  $A$  gegebene Wert aber ist der Maximalwert. Versuchen wir umgekehrt, das Gas vom größeren Volumen  $v'$  isotherm auf  $v$  zurückzubringen, so werden wir, je nachdem wir gute oder schlechte Kompressionsapparate benutzen, weniger oder mehr Arbeit brauchen. Der Minimalwert dieser Arbeit aber ist hier wieder  $A$ . Die maximale Arbeitsleistung ist also diejenige, welche den »umkehrbar verlaufenden« Vorgang begleitet. Sie stellt den idealen Grenzfall der wirklichen Arbeitsleistung dar, den nur reibungslos laufende Kompressionsapparate verwirklichen können, wenn wir zugleich dafür sorgen, daß Druck und Gegendruck während der Volumenänderung in jedem Momente keine endliche Verschiedenheit haben.

Denken wir uns denselben Prozess bei einer unendlich wenig höheren Temperatur so ausgeführt, daß das Anfangs- und Endvolumen dieselben Werte bewahren, so ist

$$A + dA = R(T + dT) \ln \frac{v'}{v} = -(q + dq) \quad . \quad . \quad 16)$$

Durch Subtraktion (16 — 15) gewinnen wir einerseits

$$dA = R dT \ln \frac{v'}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 17)$$

oder

$$\frac{dA}{dT} = R \ln \frac{v'}{v} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 18)$$

Andererseits entnehmen wir aus 15), indem wir durch  $T$  teilen,

$$-\frac{q}{T} = R \ln \frac{v'}{v}$$

Daraus folgt

$$-\frac{q}{T} = \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 19)$$

oder, anders ausgedrückt:

$$-q = T \frac{dA}{dT} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad 20)$$

Die Gleichung 20) gibt uns einen Ausdruck für die latente Wärme, in welchem diese als das Produkt aus der absoluten Temperatur und dem »Temperaturkoeffizienten«  $\frac{dA}{dT}$  erscheint.

Dieser Temperaturkoeffizient stellt uns die Mehr-Arbeit ( $dA$ ) dar, die wir gewinnen, wenn wir den betrachteten umkehrbar geführten Prozess bei einer unendlich wenig höheren Temperatur vollziehen, geteilt durch den Temperaturunterschied  $dT$ .

Allgemein-  
gültigkeit des  
Ausdruckes 20).

Es bleibt uns nun übrig, zu zeigen, daß diese Beziehung nicht durch die Eigenschaften der Gase, sondern durch die von Wärme und Arbeit bedingt ist und für jede latente Wärme, sofern wir uns auf Vorgänge beschränken, welche die maximale Arbeit bei isothermem Ablauf verrichten, Gültigkeit besitzt. Zu dem Ende stellen wir den eben bei einem Gase durchgeführten Vorgang im Diagramm I dar. Wir nehmen an, daß die mit senkrechten Strichen schraffierte Fläche die Arbeitsleistung darstellt, die wir gewinnen, wenn wir bei der Temperatur  $T + dT$  das Gas-Mol, von dem Drucke  $p + dp$  beginnend, expandieren lassen, bis das Volumen vom Werte  $v$  auf den Wert  $v'$  gelangt ist. Darauf denken wir uns durch Entziehung einer unendlich kleinen Wärmemenge die Temperatur um  $dT$  vermindert und nun durch

Aufwand der durch die schräg schraffierte Fläche versinnlichteten Arbeit den Vorgang bei der Temperatur  $T$  rückgängig gemacht. Erwärmung um  $dT$  führt uns schliesslich zum Ausgangspunkt zurück. Die bei  $T + dT$  aufgewandte Wärme gewinnen wir bei  $T$  zurück. Die unendlich kleinen Beträge der Erwärmungs- und Abkühlungswärme heben sich heraus, und als Ergebnis bleibt uns die Erzeugung der unendlich kleinen Arbeit  $dA$ , welche durch das allein von senkrechten Schraffen durchzogene schmale Band dargestellt wird, auf Kosten eines Absinkens der Wärme  $q$  um den Betrag  $dT$ . Nun denken wir weiter ganz denselben Prozess nicht bei einem Gase, sondern bei einem beliebigen andern Gebilde ausgeführt, indem wir nur die Bedingung stellen, das

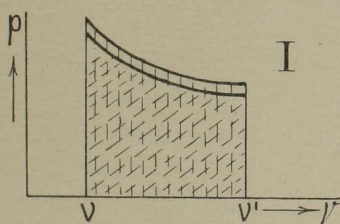


Fig. 1.

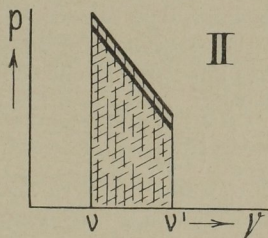


Fig. 2.

der Vorgang die maximale Arbeit leistet, und das die Wärme  $q$  dabei verbraucht (latent) wird. Dabei sind beliebige Änderungen der Gesamtenergie zugelassen. Auch braucht die geleistete Arbeit nicht allein mechanische zu sein, sondern kann auch elektrisch sein. Das Endergebnis ist auch hier, das alles zum Anfangszustand zurückkehrt, und das die Wärme  $q$  um den Betrag  $dT$  in der Temperatur absinkt. Würde dieser im zweiten Diagramm dargestellte Fall eine andere Arbeitsleistung ergeben, so würde es immer möglich sein, ein Perpetuum mobile zu konstruieren. Nehmen wir an, das die Arbeitsleistung im zweiten Falle grösser als im ersten Falle wäre, so würden wir zunächst den Kreisprozess bei dem zweiten Gebilde durchführen und die Arbeit  $dA$  gewinnen. Darauf würden wir ihn beim ersten Gebilde in umgekehrter Richtung wiederholen und damit die Wärmemenge  $q$ , welche zuvor um  $dT$  herabgesunken ist, wieder um  $dT$  heben. Das Ergebnis wäre, das uns eine gewisse Arbeitsmenge übrig bliebe, welche wir gewonnen hätten, ohne das die Temperatur oder irgend eine andere Zustandseigenschaft der beteiligten Stoffe sich in irgend einer Weise geändert hätte; wir hätten

also Arbeit aus nichts geschaffen. Daraus folgt, daß die Beziehung 20) bei allen Gebilden gilt, sofern nur die Veränderung bei konstanter Temperatur und mit Leistung maximaler Arbeit erfolgt. Diese Einsicht erlaubt uns den Ausdruck 20) in unsere Grundgleichung 11) einzuführen und zu schreiben:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 21)$$

$\frac{dA}{dT}$  ist der partielle Differentialquotient von  $A$  nach  $T$ .

Dieser Ausdruck kann noch eine kleine Abänderung der Schreibweise erfahren, welche dazu dient, uns daran zu erinnern, daß die Erwärmung und Abkühlung um  $dT$  stets bei konstantem Volumen gedacht ist. Diese Voraussetzung ist bei seiner Ableitung gemacht worden und für die Sache wesentlich, weil sie bedingt, daß bei der Abkühlung und Erwärmung um  $dT$  keine Arbeitsleistungen auftreten, welche die Wärme- und Arbeitsbilanz des Prozesses verschieben können. Man kann dies zur Geltung bringen, indem man für den Temperaturkoeffizienten die Schreibweise  $\left(\frac{dA}{dT}\right)_v$  wählt, welche uns angibt, daß  $A$  nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Volumen abhängt, daß aber bei der Änderung der Temperatur um  $dT$  das Volumen dasselbe bleibt.  $\frac{dA}{dT}$  stellt also den partiellen Differentialquotienten von  $A$  nach  $T$  dar. Wir können also schreiben

$$A - U = T \left(\frac{dA}{dT}\right)_v \dots \dots \dots 21a)$$

Integration von Gleichung 21.

Für spätere Betrachtungen ist es nützlich, wenn wir den Ausdruck ein wenig umformen, indem wir die Glieder umstellen und zugleich mit  $\frac{1}{T^2}$  multiplizieren:

$$\frac{1}{T} \frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2} = - \frac{U}{T^2}.$$

Nun ist aber nach einfachen Grundlagen der Differentialrechnung

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = \frac{1}{T} \cdot \frac{dA}{dT} - \frac{A}{T^2}$$

Wir erhalten also

$$\frac{d\left(\frac{A}{T}\right)}{dT} = - \frac{U}{T^2} \dots \dots \dots 22)$$

Indem wir diesen Ausdruck integrieren, erhalten wir

$$\frac{A}{T} = f(v) - \int \frac{U}{T^2} dT \quad \dots \quad 23)$$

Hier erscheint bei der Integration statt der Konstanten, welche bei jeder Integration eines vollständigen Differentialquotienten auftritt, eine Funktion  $f(v)$  der Variablen (Volumen), welche bei der Bildung des Differentialquotienten konstant gesetzt war. Wir können weiter umformen in

$$A = T \cdot f(v) - T \int \frac{U}{T^2} dT \quad \dots \quad 24)$$

Ersetzen wir die Änderung der Gesamtenergie  $U$  durch die Wärmetönung  $Q$ , so folgt

$$A = T \cdot f(v) - T \int \frac{Q}{T^2} dT \quad \dots \quad 25)$$

Die Größe  $A$  ist damit lediglich auf Grund der Eigenschaften, welche die Wärme besitzt, in Abhängigkeit von der Wärmetönung, der Temperatur und den Volumengrößen gebracht.

Der Ausdruck ist noch nicht ohne weiteres anwendbar, weil wir vorerst weder die darin auftretende Volumenfunktion  $f(v)$ , noch das Integral  $\int \frac{Q}{T} dT$  näher kennen. Wir werden uns in der dritten Vorlesung weiter mit ihm beschäftigen. An dieser Stelle wollen wir lediglich den Zusammenhang von Wärme und Arbeit, den wir eben festgestellt haben, noch ein wenig näher betrachten.

Schreiben wir in Anlehnung an 15:

$$\begin{aligned} -q &= RT \ln \frac{v'}{v} \\ -q' &= RT' \ln \frac{v'}{v}, \end{aligned}$$

Eigenart der  
latenten Wärme.

so folgt für Vorgänge, bei denen  $U = 0$  ist:

$$q : q' = T : T' \quad \dots \quad 26)$$

Diese Beziehung besagt, daß die latente Wärme eines Vorganges, der unter maximaler Arbeitsleistung isotherm verläuft, ihrem Intensitätsfaktor, d. h. der Temperatur proportional ist. Lassen wir also alles andere gleich und vertauschen wir lediglich die Temperatur  $T$  gegen die Temperatur  $2T$ , so wird die latent werdende d. h. verwandelte Wärme beim Vorgang die doppelte sein. Dieser überaus einfache Zusammenhang findet sich auch bei Energieverwandlungen anderer Art. Wenn wir die Energie der Lage, welche ein gehobenes Gewicht hat, benutzen, um ein Uhrwerk und damit einen Elektromotor zu treiben, so stellt die

Fallhöhe des Gewichtes den Intensitätsfaktor der Lageenergie dar, die wir in elektrische Energie verwandeln. Wir sehen dann sofort, daß wir doppelt soviel Lageenergie vernutzen, wenn wir bei sonst gleichen Verhältnissen das Gewicht doppelt so tief sinken lassen. Wenn wir eine gewisse Menge elektrischer Energie mit der Spannung  $E$  Volt in einen Stromkreis senden, wo die elektrische Energie zu mechanischer Arbeit oder Wärme wird, so wird offenbar wieder eine Verdoppelung von  $E$ , d. h. eine Verdoppelung des Intensitätsfaktors eine Verdoppelung der vernutzen elektrischen Energie mit sich bringen, sofern im übrigen an den Verhältnissen nichts geändert wird. Der in 26 ausgedrückte Zusammenhang stellt also ein ganz allgemeines Gesetz dar. Aber dennoch hat er eine spezifische Besonderheit. Bei dem Absinken des Gewichtes ist der Intensitätsfaktor dargestellt durch die Höhendifferenz (Anfangslage — Endlage), bei dem elektrischen Beispiel durch die Spannungsdifferenz an den Klemmen der Verbrauchsleitung. Bei den Wärmearbeitsprozessen, bei denen Wärme latent, d. h. zu Arbeit vernutzt wird, muß als Intensitätsfaktor hingegen die absolute Temperatur genommen werden, und der Ausdruck 26 wird unsinnig, wenn wir irgend einen anderen Nullpunkt der Temperaturzählung wählen. Man kann dies auch dahin ausdrücken, daß bei der Wärme wie bei der mechanischen und elektrischen Energie die Differenzen des Intensitätsfaktors maßgeblich sind, daß aber bei der Wärme die Differenz der Temperatur gegen den absoluten Nullpunkt in Rechnung gestellt werden muß, während bei den anderen Energien der relative Nullpunkt maßgeblich ist, den wir in jedem einzelnen Falle willkürlich durch die Versuchsbedingungen bestimmen. So einschneidend ist dieser Unterschied, daß wir die Vorstellung eines absoluten Nullpunkts bei der Lageenergie und der elektrischen Spannung gar nicht haben; denn daß wir etwa die Höhe des Meeresspiegel oder das Erdpotential als Nullwerte nehmen, ist rein konventionell. Können doch Gewichte auch unter den Meeresspiegel sinken und Spannungen negativ gegen das Erdpotential sein. Umgekehrt ist bei den Wärmearbeitsprozessen der absolute Nullpunkt um der in 26 ausgesprochenen Beziehung willen von so fundamentaler Bedeutung, daß in allen thermodynamischen Rechnungen die Temperaturzählung ausschließlichsich von ihm aus erfolgt.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. Mach, Prinzipien der Wärmelehre (Leipzig 1900) S. 328  
»Über die Konformität und die Unterschiede der Energien.«



Die Heizlehre<sup>1)</sup> betrachtet die Fälle, in denen Wärme nicht in Arbeit übergeht, sondern allein von einem zum anderen Gebilde übertragen wird. In ihr wird vielfach ein ähnlicher Satz benutzt

$$w : w' = t : t',$$

indem man unter  $w$  die Wärme versteht, die ein Körper bei  $t^\circ\text{C}$  enthält, unter  $w'$  diejenige, die er bei  $t'^\circ\text{C}$  enthält. Die Bedeutung dieses Satzes ist eine ganz andere. Er handelt nicht von Wärme-Arbeitsprozessen, sondern allein von Wärmeübergängen ohne Arbeitsleistung. Die Temperaturgrößen können deshalb für diese Regel sehr wohl in Graden der Celsiuskala, also von einem willkürlichen Nullpunkt gerechnet werden.

Es bleibt noch eine Bemerkung darüber zu machen, unter welchen Bedingungen sich fühlbare Wärme bei konstanter Temperatur in Arbeit verwandeln läßt. Die Antwort darauf ist, daß dabei immer ein Verdünnungsvorgang stattfinden muß, wie wir ihn im Falle eines Gases durch die Volumvergrößerung bewirkt sehen. Jede solche Verdünnung ist naturgemäß beschränkt, denn sie findet nur soweit statt, bis der bei der Verdünnung sinkende Druck den Druck der Umgebung nicht mehr zu überwinden vermag. Wären keine Druck- (bzw. Partialdruck-) Unterschiede vorhanden, so würden die Verdünnungsvorgänge und mit ihnen die Verwandlung von Wärme in Arbeit bei konstanter Temperatur unmöglich sein. Nun entstehen und verschwinden bei den chemischen Reaktionen in gasförmigen, gelösten und geschmolzenen Gemengen die Stoffe unter gewissen Konzentrationsverhältnissen. Jeder neu entstehende Anteil eines Reaktionsproduktes muß die Konzentration der vorhandenen Anteile annehmen, jeder verschwindende Anteil eines Reaktionsteilnehmers gibt mit seiner Existenz zugleich einen bestimmten Konzentrationszustand auf. In diesem Eingreifen der Konzentrationsverhältnisse in den chemischen Umsatz liegt die Ursache für das Auftreten und die Bedeutung der latenten Wärme bei der Reaktion.

Kehren wir danach abschließend, zum Ausdrucke

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

zurück, so können wir die Bedeutung des Gliedes  $T \frac{dA}{dT}$  an der

Unterschied der Grundsätze für latente Wärme und für Wärmeausnutzung.

Bedingung isothermer Verwandlung von Wärme in Arbeit.

Berthelots Prinzip und Helmholtz' Kritik desselben.

<sup>1)</sup> Man vgl. Bunt es lichtvolle Darstellung in Muspratts Techn. Chemie Bd. IV S. 299 ff.

Hand einer Berthelotschen Überlegung näher verstehen. Berthelot behauptete, daß  $A$  und  $U$  einander gleich wären, wenn Änderungen der Formart ausgeschlossen würden. Es war ihm wohl bewußt, daß die latente Wärme, welche die Änderungen der Formart begleitet, diesen Zusammenhang trübt. Aber er irrte, indem er glaubte, daß bei Ausschluß der Formartänderungen keine latenten Wärmen ins Spiel kämen. Deshalb hat Helmholtz (l. c.) die Berthelotsche Einschränkung als richtig aber nicht als ausreichend bezeichnet. Latente Wärmen sind nur in einem Falle stets ausgeschlossen, wenn nämlich die Reaktion beim absoluten Nullpunkt gedacht wird. In diesem Falle ist

$$A = U.$$

In jedem anderen Falle ist eine Verschiedenheit möglich, die nach Gleichung 25 von den Konzentrationsverhältnissen bei der Reaktion ( $f(v)$ ) und von der Temperatur abhängt. Bei gegebenen Konzentrationsverhältnissen wird die Abweichung um so größer, je höher die Temperatur wird. Nun kann man bei allen Temperaturen theoretisch Konzentrationsverhältnisse angeben, bei denen  $A$  und  $U$  sehr verschieden sind. Praktisch aber haben die Konzentrationsverschiedenheiten ziemlich enge Grenzen. Wenn bei einer Reaktion die verschwindenden Stoffe soweit aufgebraucht sind, daß sie nur noch etwa  $1/100$  % oder weniger betragen, so gilt die Reaktion praktisch als vollständig und große Unterschiede der Reaktionswärme und Reaktionsenergie bei dem Umsatz der letzten Spuren sind für uns unerheblich. In dem wesentlich wichtigen Gebiet der größeren Konzentrationen aber findet man bei der gewöhnlichen Temperatur von ca.  $20^{\circ}\text{C}$ . ( $+293^{\circ}$  abs.), die nicht sehr hoch über dem absoluten Nullpunkt liegt, der Regel nach kleinere Abweichungen zwischen  $A$  und  $U$  und Berthelots Satz gibt eine brauchbare Näherung. Die Verhältnisse der Gasreaktionen aber, bei denen Temperaturen vorkommen, die oft Tausende von Graden höher liegen, können auf Grund desselben nicht mehr behandelt werden.

---