

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0089

**LOG Titel:** III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

### III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

**22. Vollkommene Gase.** Die Mehrzahl der Gase genügt, wie man gefunden hat, mit grösserer oder geringerer Näherung den folgenden Gesetzen, vorausgesetzt, dass ihr Zustand hinsichtlich Druck und Temperatur genügend weit von demjenigen Zustande entfernt ist, in dem sie tropfbar-flüssig werden.

1) *Das Boyle'sche Gesetz*<sup>64)</sup> (auch *Mariotte'sches Gesetz* genannt). Wenn die Temperatur konstant ist, ändert sich das Volumen umgekehrt wie der Druck. Es ist also  $pv = \text{const.}$ , wenn  $T = \text{const.}$ , oder allgemeiner ausgedrückt:

$$pv = f(T) = \text{Funktion von } T \text{ allein.}$$

2) *Das Gay-Lussac-Joule'sche Gesetz*<sup>65)</sup>. Bei der isothermischen Kompression eines Gases wird die ganze Kompressionsarbeit in Wärme umgesetzt; umgekehrt ist bei der isothermischen Expansion eines Gases die geleistete Arbeit der aufgenommenen Wärme äquivalent.

3) *Die Clausius'sche Annahme*<sup>66)</sup>. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist von der Temperatur unabhängig.

*Ein vollkommenes Gas* ist eine ideale Substanz, welche auf zwei Weisen definiert werden kann. Nach der einen Definition ist ein vollkommenes Gas eine Substanz, welche den beiden ersten Gesetzen genau genügt; nach der anderen, von *Clausius* zu Grunde gelegten Definition ist es eine Substanz, die allen drei Gesetzen genau genügt.

Wir leiten zunächst aus der ersten Definition die hauptsächlichsten Gasesetze ab. Wenn ein Gas bei konstanter Temperatur langsam

64) *R. Boyle*, *New experiments touching the Spring of Air*. London 1660; *Mariotte*, *Second Essai de Physique* 1679, Ges. Werke. Haag 1740, p. 151.

65) Dasselbe wurde durch den folgenden Versuch festgestellt. Man nimmt zwei gleiche Kupfergefässe *A* und *B*, welche durch einen Hahn verbunden und in Wasser getaucht sind. Gefäss *A* enthält komprimiertes Gas, Gefäss *B* ist leer. Lässt man das Gas von *A* nach *B* übergehen, so darf das Wasser nicht erwärmt werden, wenn das Gesetz richtig ist. In dieser Weise wurde der Versuch von *Joule* bei seinen Untersuchungen zum ersten Hauptsatz angestellt. Vgl. *Phil. Mag.* (3) 26 (1845), p. 376; *Papers* 1, p. 172. Indessen ist zu bemerken, dass ein im wesentlichen gleiches Verfahren schon 1806 von *Gay-Lussac* mit Erfolg angewandt wurde. Vgl. *Mém. Soc. d'Arceuil* 1 (1807), p. 202. Gewöhnlich verbindet man den Namen *Gay-Lussac's* mit derjenigen Folgerung dieses Gesetzes, die wir unten als *Charles'sches Gesetz* aufführen werden. Weitere Versuche wurden von *Hirn* gemacht (*Th. mécanique de la chaleur* (3<sup>e</sup> Ausg.) Paris (1875) 1, p. 298).

66) Dieselbe wird durch Versuche von *Regnault* gerechtfertigt.

expandiert, so gilt wegen  $dT = 0$  (vgl. Gleichung (68))  $dq = l_p dv$ . Andererseits ist nach dem *Joule'schen* Gesetze  $dq = pdv$ . Hieraus folgt

$$(107) \quad l_p = p.$$

Nach der *Clapeyron'schen* Gleichung (89) ist aber

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_p}{T} = \frac{p}{T}.$$

Durch Integration folgt, dass  $p$  proportional mit  $T$  wird. Mit Hinzunahme des *Boyle'schen* Gesetzes folgt hieraus, dass  $pv$  proportional mit  $T$  ist, oder dass

$$(108) \quad pv = BT.$$

Der Wert der Integrations-Konstanten  $B$  ist offenbar umgekehrt proportional der Dichte des Gases bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur.

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass bei gegebener Temperatur der Gasdruck nur von der Anzahl  $n$  der Moleküle in der Volumeinheit abhängt (*Avogadro'sche Regel*). Bedeutet  $M$  das sog. Molekulargewicht, d. h. das Verhältnis der Masse eines Moleküls des betr. Gases zur Masse eines Wasserstoffatoms, so ist die Masse der Volumeinheit proportional zu  $Mn$  und daher das Volumen der Masseneinheit proportional zu  $1/Mn$ ; also wird  $n$  für alle Gase proportional mit  $1/Mv$ . Daraus folgt, dass  $B$  umgekehrt proportional mit  $M$  ist. Setzt man also  $B = R/M$ , so wird  $R$  eine universelle Konstante, d. h.  $R$  hat für alle Gase den gleichen Wert<sup>67)</sup>. Setzt man  $v' = Mv$ , so ist  $v'$  das sog. Molekularvolumen. Gl. (108) kann nun auch so geschrieben werden, dass sie nur die universelle Konstante  $R$  enthält, nämlich

$$(109) \quad pv' = RT.$$

Die absolute Temperatur eines Gases ist sowohl nach Gl. (108) wie nach (109) bei festgehaltenem Druck dem Volumen und bei unveränderlichem Volumen dem Druck proportional. Das erste dieser beiden Ergebnisse ist unter dem Namen *Charles'sches* oder *Gay-Lussac'sches* Gesetz bekannt<sup>68)</sup>.

67) In den Bezeichnungen folgen wir dem Vorgange von *Zeuner* und unterscheiden demgemäss konsequent zwischen der für das einzelne Gas charakteristischen *Gaskonstanten*  $B$  und der *universellen Gaskonstanten*  $R = BM$ .

68) Aus diesem Gesetz folgt, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient eines vollkommenen Gases bei konstantem Druck

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{1}{T}$$

bei gleicher Temperatur für alle vollkommenen Gase der gleiche ist. *Gay-*

Mithin stellt ein vollkommenes Gas, von dem entweder der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, ein *Thermometer* dar, indem sein Volumen oder sein Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Ist das Gas gewöhnliche Luft, so erhält man das sogenannte *Luftthermometer* von konstantem Druck oder konstantem Volumen, welches leicht experimentell zu realisieren ist. Nach den vorausgehenden Erörterungen giebt ein Luftthermometer eine *angenäherte* absolute Temperaturskala. Um eine genaue Skala zu erhalten, müsste man die Abweichungen der Luft von dem *Boyle'schen* und *Joule'schen* Gesetz durch den Versuch bestimmen; hierüber wird in der folgenden Nummer berichtet werden.

Aus (71), (107) und (108) ergibt sich noch die zu (107) analoge Gleichung:

$$(107') \quad l_p = l_v \left( \frac{dv}{dp} \right)_T = p \cdot \left( - \frac{v}{p} \right) = -v.$$

Weiter ist

$$(110) \quad du = dq - pdv = \gamma_v dT + (l_v - p)dv = \gamma_v dT,$$

letzteres wegen Gleichung (107). Nun ist aber  $du$  ein vollständiges Differential. Daher wird  $\gamma_v$  eine Funktion von  $T$  allein. Das heisst: *die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist eine Funktion der Temperatur allein. Das Gleiche gilt von der inneren Energie u.*

Nach Nr. 18 Gleichung (71) ist für ein vollkommenes Gas:

$$(111) \quad \gamma_p - \gamma_v = l_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = p \frac{B}{p} = B,$$

das heisst: *Die Differenz der spezifischen Wärmen ist für ein und dasselbe Gas eine Konstante.* Für verschiedene Gase verhalten sich die Differenzen der spezifischen Wärmen umgekehrt wie die Molekulargewichte.

Genügt das Gas auch noch der *Clausius'schen* Annahme, so werden beide spezifischen Wärmen Konstante.

---

*Lussac* (Ann. de chimie 43 (1802), p. 157) bespricht diese Thatsache und bemerkt, dass sie schon früher von *Charles* durch Zufall gefunden, aber nicht publiziert sei. Die *Gay-Lussac'schen* Versuchsergebnisse genügen bereits zu zeigen, dass die durch verschiedene Gasthermometer gelieferten Temperaturskalen identisch sind, und den Nullpunkt der Gastemperaturen als denjenigen Punkt zu definieren, bei dem das Volumen aller vollkommenen Gase bei konstantem Druck verschwinden würde, wenn im Verlauf der Abkühlung das Verhalten der Gase ungeändert bleiben würde. Die historisch vorangehende Kenntnis dieser Temperaturskala erleichterte wesentlich die Einführung der mit ihr zusammenfallenden absoluten Temperaturskala und gab den Ausschlag für die jetzt allgemein angenommene Definition derselben im Gegensatz zu der von Lord Kelvin ursprünglich vorgeschlagenen (vgl. Nr. 10, Anm. 30).

Die Gleichungen der Adiabaten ausgedrückt in den Koordinaten  $p$  und  $v$  ergeben sich am leichtesten aus der Beziehung zwischen den Elastizitätsmoduln und den spezifischen Wärmen (Nr. 18, Gleichung (75)). Hiernach ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\kappa \frac{BT}{v^2} = -\kappa \frac{p}{v}.$$

Durch Integration folgt das von *Poisson*<sup>69)</sup> aufgestellte und nach ihm benannte Gesetz:

$$(112) \quad pv^\kappa = \text{const.}$$

Man hat diese Formel angewandt<sup>70)</sup>, um die Verhältniszahl  $\kappa$  für irgend ein Gas innerhalb derjenigen Grenzen der Annäherung zu bestimmen, die durch den Begriff des vollkommenen Gases gesteckt sind. Beziehen sich die Indices 1 und 2 auf zwei Zustände, die derselben Adiabate angehören, so gilt nämlich

$$\kappa = \frac{\log p_2 - \log p_1}{\log v_1 - \log v_2}.$$

Noch möge auf den Zusammenhang dieser Zahl mit der Schallgeschwindigkeit hingewiesen werden, der des Näheren in Enc. IV (Art. *Lamb*: Akustik) erläutert ist. Allgemein gilt für die Schallgeschwindigkeit  $a$  in einem beliebigen (vollkommenen oder nicht-vollkommenen) Gase, dass  $a^2 = (dp/d\rho)_s = -v^2 (dp/dv)_s = v e_s$  ist. Für vollkommene Gase berechnet man andererseits  $v e_T = -v^2 (dp/dv)_T = BT$  und erhält mit Rücksicht auf Gl. (75)  $a^2 = \kappa BT$ . Bei den wirklichen Gasen ist der Wert von  $(dp/dv)_T$  oder, was auf dasselbe herauskommt, der Wert von  $e_T$  aus der direkten Beobachtung zu entnehmen und man erhält  $a^2 = \kappa v e_T$ . Wird ausserdem die Schallgeschwindigkeit (oder die Wellenlänge des Schalls) in dem betr. Gase beobachtet, so ist  $\kappa$  bekannt<sup>71)</sup>. Es ergibt sich (für Luft oder Wasserstoff)  $\kappa = 1,40$ .

Um Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale eines

69) S. D. *Poisson*, Ann. chim. phys. (2) 33 (1823), p. 15; *Traité de Mécanique* 2<sup>e</sup> édit. 2 (1833), p. 646, 647.

70) *Clément* und *Désormes*, J. phys. 89 (1819), p. 428; *Gay-Lussac* und *Welter*, Ann. chim. phys. (1) 19 (1821), p. 436, (2) 20 (1821), p. 206; *Cazin*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 206; *R. Kohtrausch*, Ann. Phys. Chem. 136 (1869), p. 618; *Röntgen*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 552, 148 (1873), p. 580; *Massau*, Ann. chim. phys. (3) 53 (1858), p. 268; *Hirn*, Th. Mécanique de la chaleur 1 (2<sup>te</sup> Aufl.), p. 69.

71) Wir verweisen insbesondere auf die Arbeiten von *W. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 128 (1866), p. 337, 135 (1868), p. 548 und *J. J. Miller*, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 113. Wegen weiterer Litteratur s. den im Text genannten Art. aus Bd. IV.

vollkommenen Gases unter Zugrundelegung der *Clausius'schen* Definition zu bestimmen, schreiben wir der Reihe nach:

$$dq = \gamma_v dT + p dv,$$

$$ds = \frac{\gamma_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \gamma_v \frac{dT}{T} + B \frac{dv}{v},$$

$$(113) \quad s = \gamma_v \log T + B \log v + s_0,$$

wo  $s_0$  eine Konstante. Ferner ist nach Gleichung (110):

$$(114) \quad du = \gamma_v dT, \text{ also } u = \gamma_v T + u_0,$$

wo  $u_0$  ebenfalls eine Konstante. Nach den Definitionen in Nr. 16 ergibt sich aus (113) und (114):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_v = u - Ts \\ \quad = \gamma_v T + u_0 - T(\gamma_v \log T + B \log v + s_0) \\ \quad = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log v \end{array} \right.$$

und

$$(116) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_p = \mathfrak{F}_v + pv \\ \quad = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log \left(\frac{BT}{p}\right) + BT \\ \quad = u_0 - T(s_0 + B \log B) + (\gamma_v + B) T(1 - \log T) + BT \log p \\ \quad = u_0 - T\sigma_0 + \gamma_p T(1 - \log T) + BT \log p, \end{array} \right.$$

wo die Konstante  $\sigma_0$  den Wert  $s_0 + B \log B$  hat. —

Wir gliedern hier die Behandlung der *Gasgemische* an und drücken ihre thermodynamischen Eigenschaften durch die ihrer konstituierenden Bestandteile aus.

Als Definition dessen, was wir unter einem Gasgemisch verstehen wollen, schicken wir die folgende z. B. bei Luft durch die Erfahrung bestätigte Annahme voran: *Wenn wir zwei oder mehr Gase sich langsam mischen lassen, nachdem wir sie auf gleichen Druck und gleiche Temperatur gebracht haben, bleibt ihr Gesamtvolumen bei der Mischung ungeändert.* Ein Corollar dieser Annahme ist unter dem Namen des *Dalton'schen Gesetzes* bekannt und lautet: *Der Druck eines Gasgemisches, welches sich in einem gegebenen Volumen  $V$  bei gegebener Temperatur  $T$  befindet, ist die Summe der Partialdrucke, welche die einzelnen Bestandteile in dem Volumen  $V$  bei der Temperatur  $T$  hervorbringen würden.*

Es seien  $m'$  und  $m''$  die Massen der beiden Bestandteile des Gemisches und es mögen ebenso die übrigen thermodynamischen Grössen durch Accente unterschieden werden. Dann ist, wenn die Mischung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur vor sich geht:

$$pv' = B'T, \quad pv'' = B''T$$

und

$$V = m'v' + m''v'' = (m' + m'')v,$$

also

$$pv = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} T;$$

mithin wird die Gaskonstante des Gemisches

$$(117) \quad B = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''}.$$

Wenn sich die Gase bei der Temperatur  $T$  und dem Drucke  $p$  ohne Wärmeentwicklung<sup>72)</sup> mischen, wird, da bei ungeändert bleibendem Gesamtvolumen keine Arbeit geleistet wird, die innere Energie die Summe der Energie der Bestandteile sein, also

$$(118) \quad (m' + m'') u = m' u' + m'' u''.$$

Wir benutzen den Energieausdruck  $u = \gamma_v T + u_0$  (Gl. (114)) und erhalten:

$$(m' + m'') (\gamma_v T + u_0) = m' (\gamma_v' T + u_0') + m'' (\gamma_v'' T + u_0''),$$

also

$$(119) \quad \gamma_v = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''},$$

eine Beziehung, welche besagt, dass die gesamte Wärmekapazität der beiden Bestandteile durch ihre Mischung nicht geändert wird und dass auch die spezifische Wärme eines Gasgemisches von Druck und Temperatur unabhängig ist.

Tragen wir die Werte (117) und (119) in die Entropiegleichung (113) ein, so ergibt sich

$$(120) \quad s = \frac{m' \gamma_v' + m'' \gamma_v''}{m' + m''} \log T + \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} \log v + s_0.$$

Schreibt man wieder  $s'$ ,  $s''$  für die Entropie der Masseneinheit der beiden Bestandteile bei der Temperatur  $T$  und dem spezifischen Volumen  $v$ , so sagt die vorige Gleichung aus, dass bis auf eine Integrationskonstante

$$(121) \quad (m' + m'') s = m' s' + m'' s'';$$

d. h. die Gesamtentropie einer Mischung ist (bis auf eine Konstante) gleich der Summe der Entropien ihrer Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen.

Nimmt man an, dass die genannte Konstante verschwindet, so erhält man die thermodynamischen Potentiale der Masseneinheit der Mischung, ausgedrückt durch die ihrer Komponenten:

72) In diesem Falle sagt man, dass keine chemischen Wirkungen bei der Mischung auftreten; nur an solche Gemische ist im Folgenden gedacht. C. Neumann zitiert die aus der im Text gemachten Annahme folgende Gl. (118) als Kirchhoff'sche Hypothese. Vgl. Theorie der Wärme, Leipzig 1875, p. 166 oder Leipz. Ber. 48 (1891), p. 112.

$$(122) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_v = m' \mathfrak{F}_v' + m'' \mathfrak{F}_v'',$$

$$(123) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_p = m' \mathfrak{F}_p' + m'' \mathfrak{F}_p'';$$

d. h. die thermodynamischen Potentiale der Gesamtmasse der Mischung sind gleich der Summe derjenigen Potentiale, welche die beiden Komponenten für sich bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen bzw. gleichem Druck haben würden.

Diese Ergebnisse decken sich sachlich mit denen von *Gibbs*<sup>73)</sup> und Anderen.

**23. Bestimmung der absoluten Temperatur.** Nachdem in Nr. 9 eine rein theoretische Definition der absoluten Temperatur gegeben war, mag nun gezeigt werden, wie man absolute Temperaturen experimentell bestimmen kann. Die diesbezüglichen Methoden knüpfen an die *Clapeyron*'sche Gleichung (89) oder die analoge Gleichung (90)

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = -\frac{l_p}{T}$$

an, welche in integrierter Form lauten (die Integration bei festgehaltenem Volumen bez. bei festgehaltenem Druck ausgeführt):

$$(124) \quad \log T = \int \frac{dv}{l_p} + C, \quad \log T = -\int \frac{dp}{l_v} + C.$$

Bei der weiteren Verwertung dieser Formel muss die latente Wärme  $l_v$  bez.  $l_p$  als Funktion des Druckes bez. des Volumens auf Grund experimenteller Daten bekannt sein. Die Integrationskonstante  $C$ , die natürlich von  $v$  bez. von  $p$  abhängt, bestimmt die Einheit der abso-

73) *Connect. Ac. Trans.* 3 (1876), p. 210—215. Da die Diffusion zweier Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck irreversibel ist, wird man erwarten, dass sie von einer Zunahme der Entropie begleitet ist. Die obige Annahme nun ist gleichbedeutend mit der Behauptung, dass diese Entropiezunahme dieselbe ist, wie sie beobachtet werden würde, wenn sich die Gase von ihrem ursprünglichen Volumen  $m'v'$ ,  $m''v''$  jedes für sich im Vakuum auf das Volumen  $V = m'v' + m''v''$  ausdehnen würden, und kann nach *Gibbs* durch die folgenden Erfahrungsthatssachen gerechtfertigt werden: Wenn verschiedene Flüssigkeiten oder feste Körper mit einer Mischung ihrer Dämpfe im Gleichgewicht sind, so ist der Druck des Gemisches gleich der Summe der Dampfdrücke der Komponenten bei gleicher Temperatur. Die Gase eines Gemisches können daher voneinander getrennt werden, indem man eines von ihnen bei dem spezifischen Volumen  $v$  der Mischung verflüssigt, von den übrigen abscheidet und nachträglich bei der gleichen Temperatur wieder verdampft. Dann ist das spezifische Volumen wieder  $v$ . Aus dem Umstande, dass dieses Verfahren umkehrbar ist, darf man schliessen, dass die Entropie des Gemisches gleich der Summe der Entropien seiner in solcher Weise voneinander getrennten Bestandteile ist.

luten Temperatur oder die Grösse von  $1^0$ . Statt (124) kann man auch schreiben

$$(125) \quad \log \frac{T_2}{T_1} = \int_{v_1}^{v_2} \frac{dp}{T v}, \quad \text{bez.} \quad \log \frac{T_2}{T_1} = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{T v}.$$

Wir haben nun an berühmte Versuche von *Joule* und *Kelvin*<sup>74)</sup> zu erinnern, durch welche die Auswertung der rechten Seite unserer Gleichung ermöglicht wird. Die Anordnung dieser Versuche war, soweit sie für uns in Betracht kommt, folgende:

Man lässt das Gas durch eine Röhre strömen, welche einen Verschluss mit einer Anzahl Durchbohrungen oder einen porösen Stopfen enthält. Beim Passieren derselben erleidet das Gas durch die Reibung im Stopfen eine Abnahme des Druckes. Es bieten sich nun zwei Beobachtungsmethoden dar, je nachdem man den Vorgang isothermisch oder adiabatisch leitet:

a) Das Gas wird in einem Kalorimeter auf seiner ursprünglichen Temperatur gehalten und es wird die Wärme gemessen, die das Kalorimeter abgibt, während die Masseneinheit des Gases durch den Stopfen strömt. Schliesslich wird diese Wärmemenge durch Multiplikation mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auf Arbeitseinheiten reduziert.

b) Dem Gase wird weder Wärmeenergie von aussen zugeführt, noch entzogen; man misst die Temperaturänderung, die durch den Stopfen hervorgerufen wird, an einem gewöhnlichen Thermometer.

a) Im ersten Falle sei  $p, v$  und  $p', v'$  Druck und Volumen der Masseneinheit des Gases vor und nach dem Durchgang durch den Stopfen,  $q$  die Wärmemenge, die dem Kalorimeter durch die Masseneinheit des Gases entzogen wird. Um eine konstante Gasmenge in Betracht zu ziehen, kann man annehmen, dass vorne und hinten in der Röhre bewegliche Kolben angebracht sind, durch die der Druck auf beiden Seiten konstant gehalten wird. Geht eine Gasmenge  $dm$  durch den Stopfen, so rückt der hintere Kolben um  $v dm/F$  nach, während der vordere Kolben um  $v' dm/F$  vorwärts getrieben wird, wo  $F$  den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mithin bedeutet  $(pv - p'v') dm$  die mechanische Arbeit, die an der Masse  $dm$  von den Kolben geleistet wird, und  $pv - p'v'$  die entsprechende Arbeit pro Masseneinheit. Dieselbe Arbeit, die hier als Arbeit der fingierten Kolben be-

74) Lord *Kelvin*, Edinb. Trans. 20 (1851), p. 294; *Joule* und *Thomson*, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; Lond. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; Lond. Proc. 10 (1860), p. 502; Lond. Trans. 152<sup>2</sup> (1862), p. 579; *H. L. Callendar*, Phil. Mag. Januar 1903, p. 48.

rechnet ist, wird in Wirklichkeit an der hinteren bez. vorderen Begrenzung der betrachteten Gasmenge von den an sie angrenzenden, nachdrückenden bez. entgegenwirkenden Gasteilchen geleistet.

Im übrigen wird im Innern der Gasmenge selbst, da sie sich beim Passieren des Stopfens isothermisch dehnt, die Expansionsarbeit

$$\int_v^{v'} p dv \text{ geleistet. Die Gesamtarbeit ist daher } (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Diese Arbeit wird in Wärmeenergie verwandelt; es kommt ausserdem die dem Kalorimeter entzogene (in Arbeitseinheiten gemessene) Wärmemenge  $q$  zu ihr hinzu. Die so entstehende Gesamtwärme wird von dem Gase bei der isothermischen Expansion von dem Volumen  $v$  auf

das Volumen  $v'$  verbraucht und ist deshalb gleich  $\int_v^{v'} l_v dv$ , also wird:

$$\int_v^{v'} l_v dv = q + (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Somit hat man schliesslich

$$(126) \quad q = (p'v' - pv) + \int_v^{v'} (l_v - p) dv$$

oder auch, indem man die Differenz  $v' - v = \delta v$  als hinreichend klein voraussetzt und  $\delta(pv)$  für  $p'v' - pv$  schreibt,

$$(127) \quad q = \delta(pv) + (l_v - p) \delta v.$$

Die vom Kalorimeter abgegebene Wärmemenge ist hiernach dargestellt durch zwei Terme, von denen der erste von der Abweichung des Versuchsgases vom *Boyle'schen* Gesetz herrührt, während der zweite Term, welcher  $l_v - p$  zum Faktor hat, seinen Ursprung in der Abweichung des Gases vom *Joule'schen* Gesetze hat (s. Gleichung (107), welche eine direkte Folge jenes Gesetzes war). Wäre das Versuchsgas ein vollkommenes Gas, so wäre die fragliche Wärmemenge null; unterscheidet es sich von einem vollkommenen Gas nur wenig, so sind beide Terme in Gleichung (127) klein.

Nun kann die genaue Gleichung der Isothermen und damit zugleich die Differenz  $\delta(pv)$  durch geeignete Versuche bestimmt und als bekannt angesehen werden; misst man also die Wärmemenge  $q$ , so lässt sich nach Gleichung (127) die Differenz  $l_v - p$  berechnen. Jedenfalls ergibt sich so ein Wert von  $l_v$ , der wenig von  $p$  abweichen wird. Wir schreiben etwa

$$\frac{1}{t_v} = \frac{1}{p} + \varepsilon,$$

wo  $\varepsilon$  klein ist und gehen nunmehr auf die Gleichung (125) zurück. Dieselbe schreibt sich jetzt

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{p_2}{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \varepsilon dp$$

oder auch

$$(128) \quad T = A p e^{\int \varepsilon dp},$$

wo  $A$  eine Konstante bedeutet.

Nun wird durch ein Luftthermometer von konstantem Volumen die Temperatur dahin definiert, dass sie dem Drucke der Luft proportional, also etwa gleich  $A p$  sei. *Mithin liefert Gleichung (128) diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Volumen anzubringen ist, um sie auf absolute Temperaturen zu reduzieren.*

b) Im zweiten der oben unterschiedenen Fälle sei  $\delta t$  die Temperaturzunahme des Gases, die durch Reibung am Stopfen hervorgerufen ist, gemessen an einem ganz beliebigen Thermometer. Die Arbeit, die an der Oberfläche der betrachteten Gasmenge von den angrenzenden Gasteilchen bez. im Innern derselben bei der Expansion geleistet wird, ist wieder

$$p v - p' v' + \int_v^{v'} p dv.$$

Benutzen wir wie oben die Abkürzungen  $\delta v = v' - v$ ,  $\delta(pv) = p'v' - pv$ , so können wir hierfür schreiben:

$$p \delta v - \delta(pv) = -v \delta p.$$

Diese Arbeit tritt abermals als Wärmeenergie auf und wird teils in die latente Wärme der Expansion verwandelt, teils bewirkt sie die Temperaturänderung des Gases. Benutzt man zunächst Gl. (69) aus Nr. 18, so erhält man durch Gleichsetzen

$$-v \delta p = l_p \delta p + \gamma_p \delta T.$$

Führt man nun statt  $\delta T$  die an einem Thermometer mit konventioneller Skala gemessene Temperaturänderung  $\delta t$  ein, so hat man die vorige Gleichung zu ersetzen durch

$$-v \delta p = l_p \delta p + c_p \delta t;$$

hier bedeutet  $c_p$  die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, *bezogen auf das gerade gewählte Thermometer*, d. h. die in Arbeitseinheiten gemessene Wärmemenge, die die Temperatur des

Gases bei konstantem Druck um einen Skalenteil jenes Thermometers erhöht. Man findet so

$$(129) \quad l_p = -v - c_p \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Bei einem vollkommenen Gase ist nach Gl. (107')  $l_p$  gleich  $-v$ ; mithin wird bei einem wirklichen Gase, dessen Verhalten von dem der vollkommenen Gase nicht zu sehr abweicht, das Zusatzglied  $c_p \delta t / \delta p$  in Gl. (129) klein sein. Man kann also, ähnlich wie oben, setzen:

$$(130) \quad -\frac{1}{l_p} = \frac{1}{v} + \varepsilon.$$

Gl. (125) giebt daraufhin:

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{v_2}{v_1} + \int_{v_2}^{v_1} \varepsilon dv$$

oder auch

$$(131) \quad T = A v e^{\int \varepsilon dv},$$

wo  $A$  abermals eine Konstante.

Wie der Vergleich von (130) und (129) zeigt, ist die Bedeutung von  $\varepsilon$  diese:

$$\varepsilon = -\frac{c_p}{v^2} \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Die Versuche von *Joule* und *Thomson* und anderen Beobachtern zeigten, dass  $\delta t$  ungefähr proportional war mit  $\delta p$ , selbst dann, wenn beträchtliche Druckdifferenzen  $\delta p$  bei der Beobachtung vorkamen. Man kann daher das Verhältnis  $\delta t / \delta p$  (den sogenannten „Abkühlungseffekt“) leicht und genau bestimmen, indem man die Anordnung so wählt, dass  $\delta t$  und  $\delta p$  nicht zu klein werden. Somit ist auch die in (131) vorkommende Grösse  $\varepsilon$  einer genauen Messung zugänglich und kann als eine bekannte Funktion von  $v$  gelten. Die Exponentialgrösse in (131) kann daraufhin ausgewertet werden. Sie liefert diejenige Korrektur, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Druck anzubringen ist, um dieselben auf absolute Temperatur zu reduzieren.

Eine erschöpfende Behandlung des Problems unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse giebt *H. L. Callendar* <sup>74</sup>).

**24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes.** Der feste, flüssige und gasförmige Aggregatzustand liefert ein Beispiel dafür, dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Erscheinungsformen oder *Phasen* vorkommen kann. Die allgemeinen Gesetze, welche den Übergang einer Phase in eine andere beherrschen,

sollen hier an dem Beispiel der Aggregatzustände entwickelt werden; sie gelten aber allgemeiner für beliebige Phasenänderungen. Im folgenden Artikel werden Beispiele von Phasenänderungen allgemeinerer Art behandelt werden.

Ist die Temperatur gegeben und so beschaffen, dass bei dieser Temperatur zwei verschiedene Phasen des Stoffes im Gleichgewicht neben einander bestehen können, so muss gleichzeitig der Druck einen bestimmten Wert haben („Gleichgewichtsdruck“); entsprechend muss, wenn der Druck gegeben ist, beim Gleichgewicht beider Phasen die Temperatur eine geeignete sein („Gleichgewichtstemperatur“). Z. B. ist der Siedepunkt des Wassers diejenige Temperatur, bei der Wasser in dem flüssigen und gasförmigen Zustande zusammen bestehen kann, wenn der Druck der normale Atmosphärendruck ist. Druck und Temperatur, bei denen Gleichgewicht zwischen beiden Phasen herrscht, sind also durch eine Gleichung von der Form  $\varphi(p, T) = 0$  verbunden. Ein System, in dem beide Phasen vertreten und im Gleichgewicht mit einander sind, heisst ein *gesättigter Komplex beider Phasen*<sup>75)</sup>, die Kurve, welche die Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$  graphisch veranschaulicht, heisst die *Sättigungskurve*.

Ist ein gesättigter Komplex z. B. in einem Cylinder mit beweglichem Kolben enthalten, so kann man sein Volumen vergrössern und zugleich die Temperatur konstant halten; dann wird ein Teil des Stoffes von der Phase grösserer zu der geringeren Dichte übergehen, bis der Druck der ursprüngliche geworden ist; das Umgekehrte wird eintreten, wenn man das Volumen verkleinert. Bei diesem Übergange wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht oder abgegeben. Die Wärmemenge  $\lambda$ , die erforderlich ist, um die Masseneinheit von der einen in die andere Phase überzuführen, heisst die *latente Wärme der Überführung* oder die *spezifische Reaktionswärme* (von Zeuner der *Wärmeinhalt* des Prozesses genannt). Man sagt, dass der Stoff von der *niederen* zu der *höheren* Phase oder von der *höheren* zu der *niederen* übergeht, je nachdem latente Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. Wenn einem gesättigten Komplex bei konstantem Druck Wärme zugeführt wird und gleichzeitig die Temperatur den durch Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$  bestimmten Wert beibehält, wird alle Wärme dazu verbraucht, um eine gewisse Menge des Stoffes von der niederen in die höhere Phase

75) Das Wort Mischung (Gemisch), welches ebenfalls vielfach zur Bezeichnung eines aus mehreren Phasen bestehenden, *heterogenen* Systems benutzt wird, soll hier für die *homogenen* wirklichen Mischungen verschiedener Stoffe oder verschiedener Phasen desselben Stoffes reserviert werden, in welchem Sinne es bereits in der Nr. 22 benutzt wurde.

überzuführen; dies dauert so lange, bis der ganze Stoff in die höhere Phase übergegangen ist. Entsprechend geht, wenn einem gesättigten Komplex in derselben Weise Wärme entzogen wird, ein Teil des Stoffes von der höheren in die niedere Phase über. Ändern sich Druck und Temperatur in Übereinstimmung mit der Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$ , so werden die Werte von  $dq/dT$ , für die Masseneinheit der beiden Phasen berechnet, die spezifischen Wärmen der Phasen im Sättigungszustande genannt und mit  $\gamma'$  und  $\gamma''$  bezeichnet.

Man betrachte die Masseneinheit des gesättigten Komplexes und bezeichne die darin enthaltenen Massen der beiden Phasen bez. mit  $x$  und  $1 - x$ . Volumen, Energie und Entropie  $v, u, s$  der Masseneinheit des Komplexes sind dann mit den entsprechenden, für die Masseneinheit der beiden Phasen berechneten Grössen  $v', u', s'; v'', u'', s''$  durch die Gleichungen verbunden:

$$(132) \quad v = xv' + (1 - x)v'',$$

$$(133) \quad u = xu' + (1 - x)u'',$$

$$(134) \quad s = xs' + (1 - x)s''.$$

Die Zuführung einer Wärmemenge  $dq$  wird im allgemeinen einen Temperaturzuwachs  $dT$  bewirken und ausserdem eine gewisse Menge  $dx$  von der niederen in die höhere Phase überführen. Dabei hängen  $dq, dT$  und  $dx$  durch die Gleichung zusammen:

$$(135) \quad dq = \{x\gamma' + (1 - x)\gamma''\}dT + \lambda dx.$$

Andererseits wird eine Temperaturänderung  $dT$  im allgemeinen mit einer Volumänderung  $dv$  verbunden sein; gleichzeitig wird eine gewisse Menge  $dx$  aus der einen in die andere Phase übergehen. Nach (132) hängen  $dv, dT$  und  $dx$  folgendermassen zusammen:

$$(136) \quad dv = \left\{ x \frac{\partial v'}{\partial T} + (1 - x) \frac{\partial v''}{\partial T} \right\} dT + (v' - v'')dx.$$

Bei festgehaltener Temperatur ergibt sich hieraus:

$$(dv)_T = (v' - v'')dx;$$

Gleichung (135) besagt in diesem Falle

$$(dq)_T = \lambda dx.$$

Durch Division folgt also

$$(137) \quad \left( \frac{dq}{dv} \right)_T = l_v = \frac{\lambda}{v' - v''}.$$

Die *latente Wärme der Volumänderung* ist sonach mit der *latenten Wärme der Phasenänderung* in Zusammenhang gebracht.

Ziehen wir noch die *Clapeyron'sche* Gleichung heran, so können wir weiter schliessen

$$(138) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_v}{T} = \frac{\lambda}{(v' - v'')T};$$

hier wurde in der Schreibweise von  $dp/dT$  der Hinweis auf das festzuhaltende Volumen als überflüssig fortgelassen; da nämlich, solange der Komplex gesättigt ist,  $p$  eine Funktion von  $T$  allein ist, entsprechend der Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$ , hängt der Wert des Differentialquotienten nicht von der Annahme  $v = \text{const.}$  ab.

Es handle sich ferner um einen adiabatischen, durch plötzliche Druckänderung hervorgerufenen Prozess. Setzt man in (135)  $dq = 0$ , so ergibt sich:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_s = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda}$$

und nach (138)

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_s = \left(\frac{dx}{dT}\right)_s / \frac{dp}{dT} = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda} \cdot \frac{v' - v''}{\lambda} T.$$

Somit bestimmt das Vorzeichen der rechten Seite, ob bei einem adiabatischen Prozess Substanz in die höhere oder niedere Phase übergeführt wird.

Sind  $\gamma'$  und  $\gamma''$  beide positiv, so ist  $(dx/dp)_s$  *positiv*, wenn  $v' < v''$ , *negativ*, wenn  $v' > v''$ . Mithin bewirkt eine plötzliche Kompression, dass Substanz aus derjenigen Phase, in der sie das grössere Volumen, zu derjenigen Phase, in der sie das kleinere Volumen hat, transformiert wird. Z. B. bewirkt Kompression beim Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser ( $v' < v''$ ) Verflüssigung, bei dem zwischen festem und flüssigem Schwefel ( $v' > v''$ ) Verfestigung.

Ist  $\gamma'$  negativ, so bleibt die Unterscheidung dieselbe, falls nur  $\gamma'x + \gamma''(1-x)$  positiv ist, d. h. falls

$$x > \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

In dem Grenzfalle

$$x = \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

bewirkt eine hinreichend geringe Kompression  $\delta p$  keine Phasenänderung oder nur eine solche, welche mit  $\delta p$  verglichen von der zweiten Ordnung ist.

Ist dagegen

$$x < \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

so kehrt sich die Erscheinung um; eine Kompression bewirkt jetzt, dass Substanz von der Phase kleineren zu der grösseren Volumens

übergeht. Allgemein gesprochen, hängt im Falle  $\gamma' < 0$  die Wirkung einer plötzlichen Kompression von den Mengen  $x, 1 - x$  der beiden Komponenten des Komplexes ab.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt mit Rücksicht auf Gl. (135)

$$\begin{aligned} du &= dq - p dv \\ &= \{x\gamma' + (1-x)\gamma''\} dT + \lambda dx - p \frac{\partial v}{\partial x} dx - p \frac{\partial v}{\partial T} dT. \end{aligned}$$

Da  $du$  ein vollständiges Differential und  $p$  im Zustande der Sättigung eine Funktion von  $T$  allein ist, schreiben wir die Integrabilitätsbedingung für die rechte Seite folgendermassen<sup>76)</sup>:

$$\gamma' - \gamma'' - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T}$$

oder

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - (\gamma' - \gamma'') = \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{dT} (v' - v'').$$

Nach Gl. (138) wird hieraus

$$(139) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\lambda}{T} = \gamma' - \gamma''.$$

Diese Formel ist von Clausius<sup>77)</sup> gegeben worden; noch einfacher wie auf dem angegebenen Wege folgt sie daraus, dass

$$\frac{dq}{T} \quad \text{d. h.} \quad \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{T} dT + \frac{\lambda}{T} dx$$

ein vollständiges Differential ist. Im folgenden Artikel werden von dieser Clausius'schen Formel eine Reihe wichtiger Anwendungen gegeben werden.

Ersetzen wir in der obigen Überlegung, welche zu Gl. (137) führte,  $v$  durch  $s$ , so erhalten wir für eine isothermische Zustandsänderung:

$$\left(\frac{dq}{ds}\right)_T = \frac{\lambda}{s' - s''}.$$

Es ist aber nach der Definition der Entropie  $dq/ds = T$ , so dass sich das einfache Resultat ergibt:

$$(140) \quad s' - s'' = \frac{\lambda}{T}.$$

Wir wollen nunmehr die Bedingung für das Gleichgewicht zweier Phasen oder, was auf dasselbe herauskommen wird, die Gleichung der Sättigungskurve  $\varphi(p, T) = 0$  in einer übersichtlichen Form aufstellen. Wenn die Masseneinheit des Stoffes von der niederen in die höhere Phase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur übergeführt

76) Lord Kelvin, Edinb. Trans 20 (1851), p. 389; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 174; sowie Clausius (s. folg. Anm.).

77) R. Clausius, Ann. Phys. Chem. 79 (1850), p. 368, 500.

wird, beträgt die dabei aufgenommene Wärmemenge  $T(s' - s'')$ ; die geleistete Arbeit ist  $p(v' - v'')$ . Nach dem ersten Hauptsatz wird daher die Änderung der inneren Energie der Masseneinheit:

$$u' - u'' = T(s' - s'') - p(v' - v''),$$

woraus

$$u' - Ts' + pv' = u'' - Ts'' + pv''.$$

Mit Rücksicht auf die Definition der thermodynamischen Potentiale können wir hierfür einfach schreiben:

$$(141) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p.$$

*Soll also Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, so müssen die thermodynamischen Potentiale bei gegebenem Druck für beide Phasen einander gleich sein.* Da diese Potentiale als Funktionen von  $p$  und  $T$  zu denken sind, so liefert (141) zugleich die *gesuchte Darstellung der Sättigungskurve* in den Koordinaten  $p$  und  $T$ .

Es ist indessen zu der hier abgeleiteten Gleichheit noch folgendes zu bemerken. Die Definitionen der Energie und der Entropie enthalten je eine willkürliche Integrationskonstante (s. Nr. 4 und Nr. 11); infolge dessen wäre unsere obige Gleichung nur bis auf ein unbestimmtes Zusatzglied von der Form  $A + BT$  richtig, wenn es lediglich möglich wäre, Phasenänderungen auf *diskontinuierlichem Wege* vorzunehmen. Dem gegenüber zeigt die Theorie des kritischen Punktes (s. den folgenden Art.), dass man bei vielen, wenn nicht bei allen Stoffen von der einen zu der anderen Phase durch eine *kontinuierliche Folge von Zustandsänderungen* übergehen kann (nämlich auf einem Wege, welcher in der  $p, v$ -Ebene den kritischen Punkt umfasst). Es ist klar, dass auf diese Weise die Unbestimmtheit des Zusatzgliedes gehoben und unsere Gleichung als genau gültig erwiesen werden kann.

Die Sättigungskurve trennt solche Gebiete der  $(p, T)$ -Ebene, wo  $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$  von solchen Gebieten, wo  $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$  ist. Handelt es sich um ein System, in dem beide Phasen vorhanden sind, ohne dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, so findet bei festgehaltenen Werten von  $p$  und  $T$  eine Umsetzung in dem Sinne statt, dass der Stoff derjenigen Phase zustrebt, in der der Wert von  $\mathfrak{F}$  der kleinere ist (vgl. Nr. 14c). Man kann hiernach im Sinne von Nr. 17c auch sagen: der Stoff ist in demjenigen Gebiet der  $(p, T)$ -Ebene, wo  $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$  ist, *in der niederen Phase stabil*, dagegen in demjenigen Gebiet, wo  $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$ , *in der höheren Phase*.

**25. Der Tripelpunkt.** Es sind viele Stoffe bekannt, welche in allen drei Aggregatzuständen, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase bestehen können. Man denke z. B. an Wasser. Fälle von

Koexistenz desselben Stoffes in drei verschiedenen Phasen, von denen z. B. zwei fest sind, bringt der nächste Artikel. Auch die folgenden Sätze gelten nicht nur für die drei Aggregatzustände, sondern für drei beliebige koexistierende Phasen.

$\mathfrak{F}'_p, \mathfrak{F}''_p, \mathfrak{F}'''_p$  mögen die Potentiale bei gegebenem Druck für die Masseneinheit in den drei Phasen bedeuten. Aus der vorigen Nr. folgt, dass der Stoff gleichzeitig in der zweiten und dritten Phase im Gleichgewicht sein kann, wenn Druck und Temperatur so beschaffen sind, dass sie der Gleichung  $\mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p$  genügen, dass der Stoff gleichzeitig in der dritten und ersten Phase im Gleichgewichtszustande vorkommen kann, wenn die Gleichung  $\mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}'_p$  erfüllt ist, und endlich in der ersten und zweiten Phase, wenn  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p$  gilt. *Infolgedessen kann er in allen drei Phasen zugleich bestehen, wenn*

$$(142) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p.$$

Diese Doppelgleichung bestimmt die beiden Variablen  $p$  und  $T$  vollständig. Es giebt daher nur ein oder eine endliche Anzahl von Wertepaaren  $p, T$ , bei denen alle drei Phasen zugleich Bestand haben. In der  $pT$ -Ebene bestimmen diese Wertepaare ein oder mehrere Punkte. Dieselben heissen *Tripelpunkte*<sup>78)</sup>.

Bei Wasser giebt es einen Tripelpunkt für die Phasen der drei Aggregatzustände und dieser kann leicht experimentell untersucht werden<sup>79)</sup>. Hier werden die drei Kurven  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p, \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p, \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}'''_p$  als *Dampf-, Eis- und*

*Rauhrost-Kurve* bezeichnet. Alle drei Kurven schneiden sich notwendig in einem gemeinsamen Punkte, dem Tripelpunkte.

Konstruiert man die drei Kurven (Fig. 5) und bedenkt, dass diejenige Phase stabil ist, welcher der kleinste Wert von  $\mathfrak{F}$  zukommt,

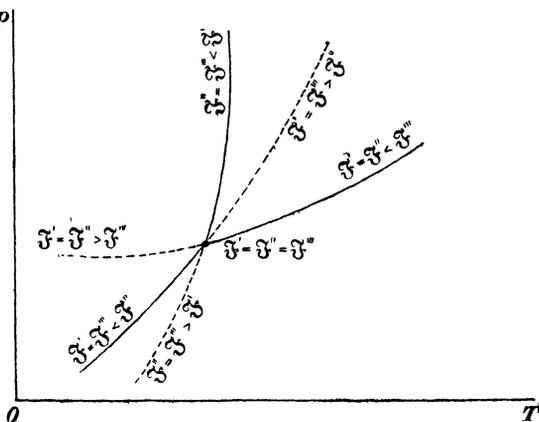


Fig. 5.

78) Die Möglichkeit des Tripelpunktes wurde von *Regnault* ausgesprochen (Paris, Mém. 16 (1847), p. 751) und seine Existenz von *James Thomson* nachgewiesen (Phil. Mag. (4) 47 (1874), p. 447).

79) Bei Wasser entspricht der Tripelpunkt einer Temperatur von  $0,0074^{\circ}\text{C}$ . und einem Druck von  $0,00614$  atm.

so erkennt man, dass die punktierten Linien der Figur labilen und nur die ausgezogenen stabilen Zuständen entsprechen.

Die Verteilung dieser Kurven in der Nähe des Tripelpunktes<sup>80)</sup> kann dadurch untersucht werden, dass man ihre Schnittpunkte mit einer zur Axe  $OP$  parallelen Geraden bestimmt, die zu einer von der Temperatur des Tripelpunktes um den kleinen Betrag  $\Delta T$  abweichenden Temperatur gehört. Bedeutet  $\Delta p_{23}$  den Betrag, um welchen der Druck im Schnittpunkte jener Geraden mit der Trennungslinie  $\mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p'''$  von dem Druck im Tripelpunkte abweicht und haben  $\Delta p_{31}$ ,  $\Delta p_{12}$  die entsprechende Bedeutung für die anderen Trennungslinien, so gilt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial p} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial p}\right) \Delta p_{23} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial T}\right) \Delta T = 0$$

und zwei entsprechende Gleichungen für die Schnittpunkte unserer zu  $OP$  parallelen Geraden mit den beiden anderen Trennungslinien. Nun ist aber  $\partial \mathfrak{F}' / \partial p = v'$  das Volumen der Masseneinheit in der höchsten Phase etc.; substituiert man diesen Wert und addiert die drei genannten Gleichungen, so ergibt sich

$$(143) \quad (v'' - v''') \Delta p_{23} + (v''' - v') \Delta p_{31} + (v' - v'') \Delta p_{12} = 0.$$

Diese Gleichung ist der Gleichung von *Moutier*

$$(143') \quad (\Delta p_{31} - \Delta p_{23}) (v''' - v') = (\Delta p_{12} - \Delta p_{23}) (v'' - v')$$

äquivalent, der sich durch cyklische Vertauschung der Indices zwei gleichwertige Ausdrücke, z. B.

$$(143'') \quad (\Delta p_{12} - \Delta p_{31}) (v' - v'') = (\Delta p_{23} - \Delta p_{31}) (v''' - v'')$$

an die Seite stellen lassen. Ist  $v' > v'' > v'''$ , so folgt aus der letzten Gleichung wegen der entgegengesetzten Vorzeichen von  $v' - v''$  und  $v''' - v''$ , dass auch  $\Delta p_{12} - \Delta p_{31}$  und  $\Delta p_{23} - \Delta p_{31}$  entgegengesetzte Vorzeichen haben. Es liegt also  $\Delta p_{31}$  zwischen  $\Delta p_{12}$  und  $\Delta p_{23}$  und man hat die Regel: *Wenn man in der (p, T)-Ebene in der Nähe des Tripelpunktes eine Parallele zur p-Axe zieht und sie zum Schnitt mit den drei Trennungskurven bringt, so entspricht der mittelste Schnittpunkt derjenigen Phasenänderung, die mit der grössten Volumänderung verbunden ist*<sup>81)</sup>.

Nehmen wir schliesslich einen Stoff, der in mehr als drei Phasen vorkommt, sagen wir z. B. in vier Phasen, so verlangt die Bedingung dafür, dass alle vier Phasen bei gleichem Druck und gleicher Tem-

80) Die folgenden Auseinandersetzungen gründen sich auf die Arbeiten von *J. Moutier*, Paris, Bull. soc. phil. (6) 13 (1876), p. 60; (7) 1 (1877), p. 7; 2 (1878), p. 247; 3 (1879), p. 233; 5 (1880), p. 31.

81) Im übrigen sei verwiesen auf *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 206; *J. Moutier*, Ann chim. phys. (5) 1 (1874), p. 343.

peratur nebeneinander möglich sind, dass die vier Potentiale  $\mathfrak{F}'_p$ ,  $\mathfrak{F}''_p$ ,  $\mathfrak{F}'''_p$ ,  $\mathfrak{F}^{IV}_p$  durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}^{IV}_p.$$

Da aber diese dreifache Gleichung nur zwei Variable  $p$  und  $T$  enthält, so ist es im allgemeinen unmöglich, ihr zu genügen und wir schliessen, dass im allgemeinen nicht mehr wie drei Phasen desselben Stoffes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur koexistieren können.

Allgemein erkennen wir, solange wir es mit einem einzelnen Stoff zu thun haben: 1) Es können drei Phasen in einem oder mehreren Punkten der  $(p, T)$ -Ebene zusammen bestehen. 2) Zwei Phasen können längs einer oder mehrerer Linien der  $(p, T)$ -Ebene nebeneinander bestehen. 3) In allen übrigen Punkten der  $(p, T)$ -Ebene ist nur eine Phase im Gleichgewicht und zwar im stabilen Gleichgewicht nur in den Punkten gewisser Flächenräume, welche durch die unter 2) genannten Kurven begrenzt werden.

Im ersten Falle heisst das System *invariant*, da weder sein Druck noch seine Temperatur variiert werden können, ohne dass sich die Phasenzahl verringert. Im zweiten Falle nennt man das System *univariant*, da entweder  $p$  oder  $T$  geändert werden können, wenn nur die andere dieser beiden Variablen entsprechend so geändert wird, dass der Punkt  $(p, T)$  auf der vorgenannten Kurve verbleibt. Im dritten Falle spricht man von einem *bivarianten* System, da sowohl  $p$  wie  $T$  unabhängig von einander variiert werden dürfen, vorausgesetzt, dass der Punkt  $p, T$  nicht die Grenzen desjenigen Gebietes verlässt, in dem sich die betrachtete Phase im stabilen Gleichgewicht befindet.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf den Fall, wo eine Reihe von Stoffen an die Stelle des bisher betrachteten einzelnen Stoffes tritt, bildet die *Phasentheorie* von Gibbs, zu der wir nun übergehen.

**26. Gleichgewicht chemischer Systeme<sup>82)</sup>.** Unser System sei aus den Massen  $m_a, m_b, \dots, m_k$  von  $k$  verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, die wir  $A, B, \dots, K$  nennen mögen, und stehe unter dem gleichmässigen Drucke  $p$ ; die gemeinsame Temperatur des Systems sei  $T$ . Wir setzen das System zunächst als homogene Mischung der  $k$  Stoffe voraus. Die gesamte Energie  $U$  hängt jetzt nicht nur von dem Gesamtvolumen  $V$  und der Entropie  $S$  ab, sondern auch von den Massen  $m_a, m_b, \dots, m_k$ . Man füge die Menge  $dm_k$  des Stoffes  $K$  hinzu und nenne den Zuwachs der gesamten Energie bei gleich blei-

82) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1876—1878), p. 108, 343.

bender Grösse des Gesamtvolumens und der Entropie  $\mu_k dm_k$ ; dann wird  $\mu_k$  von Gibbs als *das Potential des Stoffes K* innerhalb des betrachteten chemischen Systems bezeichnet. Das Differential des Energieausdrucks wird nach dieser Einführung:

$$(144) \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial m} = \mu.$$

Betrachtet man verschiedene Systeme derselben Zusammensetzung, bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichen Verhältnissen der verschiedenen Bestandteile, so werden die Grössen  $U, S, V, m_a, \dots, m_k$  sämtlich der Gesamtmasse des betr. Systems proportional sein; es wird daher  $U$  eine homogene Funktion ersten Grades von  $S, V, m_a, \dots, m_k$  sein und nach dem Euler'schen Theorem über homogene Funktionen erhält man<sup>83)</sup>:

$$(145) \quad U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum m_k \frac{\partial U}{\partial m_k} = ST - pV + \sum m \mu.$$

Nach der Definition des thermodynamischen Potentials bei gegebenem Druck folgt für letzteres unmittelbar der einfache Ausdruck:

$$(146) \quad \mathfrak{F}_p = U - TS + pV = \sum m \mu.$$

Spezialisieren wir dies für den Fall eines einfachen Systems ( $k = 1$ ), so ergibt sich einfach  $\mathfrak{F}_p = m\mu$ ,  $\mathfrak{F}_p = \mu$ . Die Gibbs'schen Potentiale  $\mu$  erweisen sich also als Verallgemeinerungen des für die Masseneinheit eines chemisch einheitlichen Systems berechneten Potentials bei gegebenem Druck. Im allgemeinen Falle sind die Potentiale  $\mu$  Funktionen der Temperatur, des Druckes und der *prozentualen* Zusammensetzung des Systems, d. h. sie hängen nicht von den absoluten sondern nur von den verhältnismässigen Massen der Bestandteile ab.

Berechnet man  $dU$  aus Gleichung (145) und vergleicht diesen Wert mit (144), so ergibt sich:

$$(147) \quad SdT - Vdp + \sum m d\mu = 0.$$

83) Dies kann auch wie folgt bewiesen werden. Man nehme an, dass das Volumen, die Entropie sowie die Masse eines jeden Bestandteiles des Systems um den kleinen Bruchteil  $d\varepsilon$  ihrer ursprünglichen Beträge vergrössert wurden:

$$dV = Vd\varepsilon, \quad dS = Sd\varepsilon, \quad dm_k = m_k d\varepsilon.$$

Durch Einsetzen in (144) folgt alsdann

$$dU = (ST - pV + \sum \mu m) d\varepsilon.$$

Das so entstehende System ist dem ursprünglichen in allen Stücken gleich, nur dass seine Gesamtmasse im Verhältnis  $1 + d\varepsilon : 1$  grösser ist. Deshalb hat man  $U + dU = (1 + d\varepsilon)U$  oder  $dU = Ud\varepsilon$ . Aus den beiden angegebenen Werten von  $dU$  folgt durch Gleichsetzen der obige Ausdruck von  $U$ .

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung ist von *L. Natanson*<sup>84)</sup> und *J. E. Trevor*<sup>85)</sup> untersucht worden. Nach der Auffassung von *Trevor* stellt Gleichung (144) die Energieänderung eines chemischen Systems dar, soweit sie direkt von äusseren Einwirkungen herrührt, und entsprechend bedeuten die einzelnen Terme in Gleichung (147) diejenigen Energieänderungen, die innerhalb des Systems bei äusseren Einwirkungen Platz greifen und sich wechselseitig kompensieren. Die einzelnen Terme der linken Seite von (147) können dann passend als diejenigen Energiemengen angesprochen werden, die während einer Temperatur- oder Druckänderung von dem einen Potential des Systems auf ein anderes transformiert werden.

Die Gleichungen dieser Nr. enthalten  $2k + 5$  Variable, nämlich:

$$U, S, V, m_a, m_b, \dots, m_k, \\ T, p, \mu_a, \mu_b, \dots, \mu_k;$$

andererseits erkennt man aus physikalischen Überlegungen, dass der Zustand des Systems durch  $k + 2$  Variable festgelegt ist. Wir werden jetzt zeigen, dass die Kenntnis eines geeigneten Funktionalausdruckes genügt, um die zugehörigen Werte der übrigen Variablen zu bestimmen.

In der That: sind z. B. die Massen  $m_a, \dots, m_k$ , das Volumen  $V$  und die Entropie  $S$  gegeben und ist der Ausdruck der inneren Energie in der Form

$$(148) \quad U = f(S, V, m_a, \dots, m_k)$$

bekannt, so bestimmen sich die übrigen Variablen durch die partiellen Differentialquotienten von  $U$  aus den Gleichungen (144).

Sind andererseits die Massen  $m_a, \dots, m_k$ , Volumen und Temperatur gegeben, so bildet man nach der Regel von Nr. 16 den Ausdruck

$$(149) \quad \mathfrak{F}_V = U - TS = f(T, V, m_a, \dots, m_k)$$

und erhält die Variablen  $S, p$  und  $\mu$  durch die Ableitungen:

$$(150) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V}, \quad \mu_i = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial m_i}.$$

Sind wiederum die Massen  $m_a, \dots, m_k$  und ausserdem Temperatur und Druck als unabhängige Variable anzusehen, so bildet man das bereits genannte thermodynamische Potential bei gegebenem Druck, nämlich:

$$(151) \quad \mathfrak{F}_P = U - TS + pV = \sum m\mu = f(T, p, m_a, \dots, m_k);$$

84) *L. Natanson*, Ann. Phys. Chem. 42 (1891), p. 178.

85) *J. E. Trevor*, J. physical Chem. (1897), p. 205—220.

die Variablen  $S$ ,  $V$  und  $\mu$  ergeben sich dann aus den Gleichungen

$$(152) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial T}, \quad V = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}, \quad \mu_i = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial m_i}.$$

Sind endlich  $V$ ,  $T$  und die Potentiale  $\mu_a, \dots, \mu_k$  gegeben, so ist es notwendig und hinreichend, eine funktionale Beziehung zwischen  $T$ ,  $\mu_a, \dots, \mu_k$  und  $p$  zu kennen, sagen wir

$$(153) \quad p = \varphi(T, \mu_a, \dots, \mu_k);$$

alsdann bestimmen sich nämlich die übrigen Variablen nach Gleichung (147) durch die Formeln:

$$(154) \quad \frac{S}{V} = \frac{\partial p}{\partial T}, \quad \frac{m_i}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu_i}.$$

Die gleichen Beziehungen sind auch in dem Falle zu gebrauchen, wo an Stelle des Gesamtvolumens die Gesamtmasse  $\sum m_i$  gegeben ist. Denn in diesem Falle erhält man das Volumen aus der Gleichung:

$$(154') \quad V \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \sum m_i.$$

Während wir bisher eine einzelne Phase eines chemischen Systems betrachteten, wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Komplexes verschiedener koexistierender Phasen  $\varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(n)}$  aufsuchen, deren jede aus allen oder aus einem Teil der  $k$  Stoffe  $A, B, \dots, K$  besteht. Wie in dem Beispiel der Aggregatzustände aus Nr. 24 besteht ein solcher Komplex aus verschiedenen diskreten Teilen, die sich ihrem physikalischen Zustande nach unterscheiden und im Gleichgewichtsfalle neben einander koexistieren können, ohne sich zu einer einzigen Phase zu vereinigen. Als Beispiel für koexistierende Phasen kann uns der Fall dienen, wo kohlen-saurer Kalk, Kalk und freie Kohlensäure ( $\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$ ) im Gleichgewicht stehen; wir haben hier *drei Phasen*, die aus den *zwei Bestandteilen*  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  gebildet sind. Bei der Behandlung solcher Komplexe werden wir mit *Gibbs* von dem Einflusse der Gravitation, von capillaren Spannungen, elektrischen Kräften etc. absehen, werden das System als ein nach aussen abgeschlossenes betrachten und überdies voraussetzen, was keine Beeinträchtigung der Allgemeinheit ist, dass das System in eine unnachgiebige Hülle eingeschlossen ist.

In Nr. 24 fanden wir bei einem einzigen Stoff als Bedingung der Koexistenz zweier Phasen, dass ausser Temperatur und Druck die thermodynamischen Potentiale  $\mathfrak{F}_p$  für beide Phasen gleich sein mussten. Bei mehreren Stoffen verallgemeinert sich diese Bedingung in der Weise, dass an die Stelle von  $\mathfrak{F}_p$  die *Gibbs'schen Potentiale*  $\mu$  treten, die ja für den Fall eines einzelnen Stoffes in jenes Potential  $\mathfrak{F}_p$  über-



gegeben, die durch *dieselben* Werte der Variablen  $p, T, \mu_1, \dots, \mu_k$  befriedigt werden können. Durch blosse Abzählung der Variablen folgt nun:

1) Es können nicht mehr als  $k + 2$  Phasen im Gleichgewicht neben einander bestehen, weil sonst die Zahl der Gleichungen die Zahl der willkürlichen Variablen übertreffen würde.

2) Wenn  $k + 2$  Phasen thatsächlich koexistieren, so bestimmen die Gleichgewichtsbedingungen die Werte der Variablen vollständig; daher kann dieser Fall nur eintreten, wenn Druck, Temperatur sowie die Potentialwerte  $\mu$  je einen oder mehrere bestimmte diskrete Werte haben. Solch ein System heisst ein *invariantes*, weil keine Zustandsänderung vorgenommen werden kann, ohne dass das Gleichgewicht einer oder mehrerer Phasen unmöglich wird. Der fragliche Zustand wird als  $(k + 2)$ -facher Punkt oder auch als *Multipelpunkt* bezeichnet. Der Tripelpunkt der vorhergehenden Nr. bildet die Spezialisierung für  $k = 1$ .

3) Bestehen nur  $k + 1$  Phasen neben einander, so besitzt das System noch einen Grad der Freiheit und heisst *univariant*. Giebt man entweder Druck oder Temperatur, so sind die Gleichgewichtswerte der übrigen Variablen dadurch vollständig bestimmt.

4) Wenn  $k$  Phasen koexistieren, hat das System zwei Grade der Freiheit und heisst *bivariant*. Jetzt können sowohl Druck als Temperatur willkürlich vorgeschrieben werden.

5) Wenn weniger als  $k$  Phasen im Gleichgewicht sind, nämlich etwa  $i$ , so heisst das System *multivariant* und die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt  $k + 2 - i$ .

Diese Sätze bilden die *Phasenregel von Gibbs*<sup>86)</sup>. Dass die Regel auf wirkliche chemische Prozesse anwendbar ist, ist durch experimentelle Untersuchungen sicher gestellt.

Wenn eine Komponente in einer besonderen Phase gänzlich fehlt, so verlangt der Schluss, der oben zu Gl. (155) führte, dass das Potential dieser Komponente in denjenigen Phasen, an denen sie beteiligt ist, kleiner sein muss, als das Potential sein würde, wenn die Komponente in derjenigen Phase, wo sie fehlt, in einer unendlich kleinen Menge anwesend wäre. Man kann beweisen, dass die Regel über die Anzahl der möglichen Phasen durch die Abwesenheit einer Komponente in einer oder mehreren Phasen nicht hinfällig wird. Hinsichtlich der Unbestimmtheit, die vermöge der unbestimmten Integra-

---

86) Einen möglichst allgemein gehaltenen Beweis giebt C. H. Wind, Ztschr. phys. Chem. 31 (1899), Jubelband für Van 't Hoff p. 390.

tionskonstanten in den Ausdrücken für Energie und Entropie verursacht wird, gilt dasselbe wie in Nr. 24. Wenn zwei verschiedene Phasen durch eine *kontinuierliche* Folge von Zustandsänderungen mit einander verbunden werden können, fällt die Unbestimmtheit fort.

Es kommt indessen öfters vor, dass Stoffe neben einander auch dann Bestand haben können, wenn die Gleichgewichtsbedingungen der „klassischen“ oder konventionellen Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge überhaupt nicht genau erfüllt sind. So kann Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gemischt werden, ohne dass sie sich vereinigen, während sich unter der Wirkung eines elektrischen Funkens die beiden Bestandteile explosiv vereinigen. Solche Fälle eines „falschen Gleichgewichtes“ sind von *Duhem*<sup>87)</sup> durch die Annahme eines Widerstandes erklärt, ähnlich dem Reibungswiderstande der Statik, welcher dem Übergange der Komponenten von einer Phase in die andere entgegenwirkt. Ist der Potentialunterschied des Stoffes in den beiden Phasen kleiner als der Grenzwert der Reibung, so tritt kein Übergang ein; ist der Potentialunterschied grösser, so bricht das falsche Gleichgewicht zusammen. Wird der Potentialunterschied dem Vorzeichen nach umgekehrt, so wirkt die „Reibung“ im entgegengesetzten Sinne. Eine Trennungskurve für ein wahres Gleichgewicht, wie sie bei nicht vorhandener Reibung gelten würde, wird beiderseits von einem Gebiete falschen Gleichgewichtes begleitet. Überschreitet der den Zustand des Systems repräsentierende Punkt gerade dieses Gebiet, so kann es vorkommen, dass eine Explosion stattfindet. Wie *Duhem* gezeigt hat, lassen die Bedingungen, unter denen dies zu erwarten ist, eine einfache geometrische Deutung zu.

Ein weiteres interessantes Feld der Untersuchung bilden die Reziprozitätssätze, die man erhält, wenn man die verschiedenen Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten der Funktion  $\mathfrak{F}_p$  einander gleichsetzt, d. h. die Bedingung dafür hinschreibt, dass  $d\mathfrak{F}_p$  ein vollständiges Differential ist. Man erhält so aus (152)

$$(156) \quad \frac{\partial S}{\partial p} = - \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (157) \quad \frac{\partial S}{\partial m} = - \frac{\partial \mu}{\partial T},$$

$$(158) \quad \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p}, \quad (159) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \text{ etc.}$$

Gl. (158) wurde von *Gibbs* benutzt; Gl. (159) ist von *W. Lash Miller*<sup>88)</sup> studiert, im Zusammenhang mit dem Dampfdruck, dem Siedepunkt und Schmelzpunkt von ternären Mischungen.

87) *P. Duhem*, Théorie thermodynamique de la viscosité etc. Paris 1896; Traité élémentaire de méc. chim. Paris 1897, tome 1, livre 2, p. 201—293.

88) *W. Lash Miller*, J. physical Chem. 1 (1897), p. 633—642.

**27. Thermodynamik des galvanischen Elementes<sup>89)</sup>.** Die Anwendung der Thermodynamik auf das galvanische Element wurde zuerst von Lord *Kelvin*<sup>90)</sup> vorgeschlagen, indessen verdankt man die strenge Durchführung der Theorie *Helmholtz*<sup>91)</sup> und seinen Nachfolgern. Um den Gegenstand unter den Gesichtspunkt der Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge<sup>92)</sup> zu bringen, muss man langsame Vorgänge mit schwachem Strom betrachten, bei denen die nicht umkehrbare Verwandlung von Arbeit in Wärme, die beim Durchgange des Stromes durch einen unvollkommenen Leiter stattfindet, zu vernachlässigen ist; man definiert daher ein *umkehrbares Element* dahin, dass sein physikalischer und chemischer Zustand der ursprüngliche wird, wenn man eine Elektrizitätsmenge  $m$  das eine Mal in der einen Richtung durch das Element hindurchgehen lässt, und dann die gleiche Menge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt.

Der Zustand des Elements hängt daher von denselben Variablen (Temperatur, Druck etc.) ab, welche die sonstigen Systeme der Thermodynamik kennzeichnen, zu denen hier noch die Variable  $m$  hinzukommt;  $m$  bedeutet dabei die gesamte, mit geeignetem Vorzeichen versehene Elektrizitätsmenge, die durch das Element in der positiven Richtung von einer gegebenen Anfangszeit an hindurchgeflossen ist.  $E$  sei die elektromotorische Kraft und es werde der Zuwachs  $dm$  positiv gerechnet, wenn die Elektrizität im Elemente von der negativen zur positiven Elektrode strömt. Sind die Elektroden beispielsweise mit einem Motor verbunden, so wird die Elektrizitätsmenge  $dm$ , indem sie von der positiven zu der negativen Elektrode übergeht, die äussere Arbeit  $Edm$  verrichten. Es entspricht daher der allgemeinen Koordinate  $m$  als zugehörige allgemeine Kraftkomponente  $E$ ;  $m$  und  $E$  spielen hier dieselbe Rolle wie Volumen und Druck in den gewöhnlichen thermodynamischen Gleichungen.

Wenn der Zustand des Elementes nur von zwei Variablen, z. B. den Werten von  $T$  und  $m$  abhängt, haben wir

$$(160) \quad dU = TdS - Edm;$$

bilden wir das thermodynamische Potential  $\mathfrak{F}_m$ , welches hier durch  $\mathfrak{F}_m = U - TS$  zu definieren ist, so wird

$$d\mathfrak{F}_m = -SdT - Edm.$$

89) *E. F. J. Love*, Thermodynamics of the voltaic cell, Austral. Assoc. Rep. Sydney 1898.

90) Lord *Kelvin*, Phil. Mag. (4), 2 (1851), p. 429; Papers 1, p. 472.

91) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 1882, pp. 22, 825; 1883, p. 647; 1887, p. 749; Abhdlg. 2, 3.

92) *F. Braun*, Ann. Phys. Chem. 5 (1878), p. 182.

Hieraus folgt, da  $d\mathfrak{F}_m$  ein vollständiges Differential ist, mit Rücksicht auf (160):

$$(161) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m = \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T + E \right).$$

Mit Benutzung eines neuen Zeichens  $\lambda$  erhält man:

$$(162) \quad \lambda = - \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m.$$

Das Interesse dieser Gleichung, welche als *Helmholtz'sche* Gleichung bekannt ist, liegt in der physikalischen Bedeutung von  $\lambda$ .  $\lambda$  bedeutet nämlich den Verlust an innerer Energie infolge von chemischen Umsetzungen, die in dem Stromkreise bei festgehaltener Temperatur von der Einheit der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge bewirkt werden. Diese Energieänderung ist genau ebenso gross, als ob dieselben Mengen der verschiedenen im Element vorhandenen Stoffe dieselben Reaktionen unter irgend welchen anderen Umständen eingingen, wobei sich die Energie als Wärme entwickeln würde. Da nun die Mengen der verschiedenen Stoffe, welche sich verbinden, wenn der Strom Eins während der Zeit Eins durch das Element fliesst, die elektrochemischen Äquivalente dieser Stoffe genannt werden, so können wir sagen:  $\lambda$  ist gleich der algebraischen Summe der Bildungswärmen für je ein elektrochemisches Äquivalent der in der Zelle wirksamen Stoffe (die Bildungswärmen natürlich in Arbeitseinheiten gerechnet).

In dem (durch eine Gasbatterie realisierten) Falle, wo die Zelle eine Ausdehnung eines Stoffes unter äusserem Druck bewirkt, ist Gl. (160) zu ersetzen durch:

$$dU = TdS - Edm - pdV;$$

das thermodynamische Potential bei gegebenem Druck lautet jetzt

$$\mathfrak{F}_{m,p} = U - TS + pV$$

und liefert

$$d\mathfrak{F}_{m,p} = -SdT - Edm + Vdp.$$

Wegen der Integrabilitätsbedingung haben wir jetzt

$$(163) \quad - \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad - \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial p}.$$

Die erste dieser Gleichungen zeigt, dass die elektromotorische Kraft einer Zelle mit dem Druck wächst oder abnimmt, je nachdem das Volumen der Zelle durch die Erzeugung des elektrischen Stromes verkleinert oder vergrössert wird.

Da nach dem *Faraday'schen* Gesetz der Elektrolyse  $\partial V/\partial m$  konstant ist, hat man

$$\frac{\partial V}{\partial m} = \frac{V_0 - V_1}{m},$$

wo  $m$  diejenige Elektrizitätsmenge bedeutet, bei deren Durchgang das Volumen von  $V_1$  auf  $V_0$  zunimmt. Man erhält dann

$$(164) \quad E_1 - E_0 = \int \frac{V_0 - V_1}{m} dp,$$

einen Ausdruck, der sich leicht integrieren lässt a) für feste Körper und Flüssigkeiten, wo  $V$  nahezu unabhängig von  $p$  ist, b) für Gase, die dem *Boyle'schen* Gesetze genügen. Die Ergebnisse sind von *Gilbault*<sup>93)</sup> mit der Erfahrung verglichen.

Einen etwas anderen Weg hat *Gibbs*<sup>94)</sup> eingeschlagen. Dieser leitet, indem er den *Carnot'schen* Kreisprozess auf das *Galvani'sche* Element anwendet, die Formel

$$(165) \quad E = \lambda \frac{T_0 - T}{T_0}$$

ab, in der  $T_0$  die „Übergangstemperatur“ bedeutet, d. h. diejenige Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen, die den Strom erzeugen, in beiderlei Richtung vor sich gehen können. Die letztere Gleichung ist experimentell durch *Cohen*<sup>95)</sup>, *van 't Hoff* und *Bredig*<sup>96)</sup> bestätigt worden.

#### IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik<sup>97)</sup>.

28. **Übersicht über die verschiedenen Methoden.** Die Molekularphysik ist innig mit der Vorstellung verknüpft, dass das, was wir Wärmeenergie nennen, nichts anderes als Bewegungsenergie der Körpermoleküle ist. Diese Vorstellung erklärt leicht den ersten Hauptsatz, der dann nichts anderes als das Energieprinzip der rationellen Mechanik wird; aber die Stellung des zweiten Hauptsatzes innerhalb der Molekularphysik ist nicht so einfach. Viele Schriftsteller haben durch dynamische Überlegungen Gleichungen abgeleitet, welche der thermodynamischen Gleichung  $dQ = TdS$  ähneln; indessen während man auf solche Weise verstehen kann, wie Wärmeerscheinungen in einem System von Molekülen auftreten können, deren Einzelbewegungen den Gleichungen der rationellen Mechanik genügen, kann man doch

93) *H. Gilbault*, Toulouse, Ann. 5 (1891), p. 5; Paris, C. R. 113 (1891), p. 465.

94) *J. W. Gibbs*, Brit. Assoc. Rep. 1886, p. 388; 1888, p. 343; *Lodge*, Brit. Assoc. Rep. 1887, p. 340.

95) *Cohen*, Ztschr. physikal. Chem. 14 (1894), p. 53, 535.

96) *Cohen, van 't Hoff* und *Bredig*, Ztschr. physikal. Chem. 16 (1895), p. 453.

97) Ausführlicher berichten über diesen Gegenstand *G. H. Bryan* und *J. Larmor*, Brit. Assoc. Rep. Part 1 1891, p. 85, Part 2 1894, p. 64. Vgl. auch Enc. IV Art. *Voss*: Die Prinzipien der rationellen Mechanik, insbes. Nr. 48.