

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_0469

LOG Titel: I. Allgemeine thermodynamische und statistische Gesetze.

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 there 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

I. Allgemeine thermodynamische und statistische Gesetze.

1. Erster und zweiter Hauptsatz. I. Hauptsatz. Die Energie U ist eine Größe, die durch den Zustand des betrachteten Systems eindeutig gegeben ist. Führen wir unser System aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 über, so ist die Energiedifferenz

$$U_2 - U_1 = Q + A,$$

wo Q die zugeführte Wärmemenge, A die aufgewendete Arbeit ist. Von unserem jetzigen Standpunkt aus ist nur die Differenz $U_2 - U_1$ definiert, Zustände, die sich nicht ineinander überführen lassen, sind in bezug auf ihre Energie miteinander nicht vergleichbar.

Bei Prozessen unter konstantem Druck p_0 ist $A = -p_0(V_2 - V_1)$, also $Q_p = (U + p_0V)_2 - (U + p_0V)_1$. Die Größe Q_p nennt man die Wärmetönung bei konstantem Druck, die Größe $\chi = U + p_0V$ die Wärmefunktion bei konstantem Druck.¹⁾

Weiter ist selbstverständlich

$$(1) \quad (U_2 - U_1)_T = (U_2 - U_1)_{T_0} + \int_{T_0}^T \left(\frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT} \right) dT,$$

und wenn, wie gewöhnlich bei konstantem Volumen $A = 0$, $U_2 - U_1 = Q_v$ ist,

$$(1a) \quad Q_{vT} = Q_{vT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{v_2} - \gamma_{v_1}) dT,$$

$$\text{ebenso} \quad Q_{pT} = Q_{pT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{p_2} - \gamma_{p_1}) dT.^2)$$

Wir machen für U folgende Voraussetzung: Es soll U für ein homogenes System von der gewöhnlich benützten Größenordnung in eine gut konvergente Reihe entwickelbar sein, deren erstes Glied proportional dem Volumen, aber unabhängig von seiner Form und von der Umgebung, deren zweites Glied proportional der Oberfläche, aber unabhängig von der Form und von der weiteren Umgebung der Oberfläche ist, usw.

Diese Annahme wird stets gemacht, konnte aber bisher nur in einzelnen Fällen bewiesen werden. In dieser Annahme steckt, daß die Volumenenergie (das erste Glied der Reihe) additiv ist. Das zweite Glied gibt Anlaß zu den Kapillarserscheinungen.

II. Hauptsatz. Die Thermodynamik sagt aus, daß eine weitere eindeutige Funktion des Zustandes die Entropie S ist. Die Differenz

1) Gibbs, p. 110; Bryan, p. 74.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103 (1858), p. 203; Bryan 68 u. 69.

der Entropien der Zustände 1 und 2 ist

$$(2) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T},$$

wenn δQ die bei *reversiblen* Übergang zugeführte Wärmemenge ist. Auch die Entropien zweier Zustände lassen sich nur vergleichen, wenn die beiden Zustände reversibel ineinander überführbar sind.

Über die Entropie machen wir die gleiche Annahme der Entwickelbarkeit wie über die Energie.

Aus Gleichung (2) ergibt sich für homogene, einheitliche Körper

$$(2a) \quad S = \int \frac{\gamma_p}{T} dT + f_1(p) = \int \frac{\gamma_v}{T} dT + f_2(V),$$

wo f_1, f_2 noch vom Bezugszustand und den Mengen, nicht aber von T abhängen.

2. Allgemeines über Gleichgewichte. Unsere Aufgabe wird im allgemeinen die Betrachtung von Gleichgewichten sein. Wir untersuchen ein System, das aus (einem oder mehreren) homogenen Teilen (Phasen) besteht, die einzeln so ausgedehnt sind, daß wir uns mit dem ersten Glied unserer Reihenentwicklung begnügen können. Jede Phase kann auch mehrere unabhängige Bestandteile enthalten.

Dann ist es wesentlich, ob die Phasen direkt aneinandergrenzen oder ob die Trennungsf lächen die Eigenschaften halbdurchlässiger Wände haben. Im letzteren Fall seien etwa A die Stoffe, für die die Wand durchlässig ist, B diejenigen, für welche sie es nicht ist. Die Undurchlässigkeit besteht darin, daß die Einstellung des Gleichgewichtes von B auf beiden Seiten viel länger dauert als bei A , nicht aber etwa darin, daß im Gleichgewicht B auf der einen Seite der Wand in viel größerer Menge vorhanden ist als auf der anderen.⁴⁾ Bei Vorhandensein solcher halbdurchlässiger Wände stellen wir unsere Betrachtungen zu einem Zeitpunkt an, wo sich für A das Gleichgewicht schon hergestellt hat, für B aber nicht. Mit ähnlichen Abstraktionen von künstlich herabgesetzten Teilreaktionsgeschwindigkeiten

3) *Bryan* 13.

4) In einem Gas, das nur Moleküle durchläßt, deren Normalgeschwindigkeit über einer gewissen Grenze liegt, vermindert ein Potentialfeld zwar die absolute pro Zeiteinheit durchtretende Gasmenge, nicht aber ihr Verhältnis zur Gleichgewichtsmenge, also auch nicht die Einstellzeit, hat daher nicht die Eigenschaften einer solchen Wand, wohl aber genügen zwei entgegengesetzte solche Felder. Auch materielle Wände können wir als zwei entgegengesetzte Potentialfelder idealisieren. Vgl. *K. F. Herzfeld*, *Ann. Phys.* 56 (1918), p. 133.

müssen wir noch öfter arbeiten, wenn sie sich auch im Gegensatz zu den hälbdurchlässigen Wänden nicht realisieren lassen.

Jedenfalls aber nehmen wir an, daß für den Stoff *A* die Gleichgewichtsformeln anzuwenden sind, obwohl sich das ganze System noch nicht im Gleichgewicht befindet.⁵⁾ Eine Arbeitsfähigkeit des Systems kann natürlich nur von dem nicht im Gleichgewicht befindlichen *B* herrühren.

Nun lehrt die Thermodynamik, daß jedenfalls überall gleiche Temperatur⁶⁾ und in den Phasen, die nicht durch halbdurchlässige Wände getrennt sind, auch gleicher Druck herrschen muß.

Sind ferner zwei Bestandteile mit einem dritten im Gleichgewicht, so sind sie es auch untereinander.

Für die Ableitung der weiteren Bedingungen sind in der physikalischen Chemie im wesentlichen drei Methoden üblich:

Die erste Methode, die von *Horstmann* eingeführt ist, betrachtet die Entropie. Wir führen δn_a Mol der Substanz *a* aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 isotherm über. Die Entropie des Zustandes 1 sei S_1 , die des Zustandes 2 sei S_2 . Dann entspricht dieser Überführung eine Änderung der Gesamtentropie

$$\delta n_a \left(\frac{\partial S_2}{\partial n_a} - \frac{\partial S_1}{\partial n_a} \right).$$

$\frac{\partial S_2}{\partial n_a}$ ist hier eine Funktion der Konzentration C_{2a} von *a* im Zustand 2, von *T* und anderen Variablen, die bei der Umsetzung ungeändert bleiben, entsprechend ist $\frac{\partial S_1}{\partial n_a}$ eine Funktion von C_{1a} . Bei reinen Stoffen und auch bei Mischungen von idealen Gasen sind die $\frac{\partial S}{\partial n}$ die „spezifischen Entropien“, bezogen auf ein Mol.

Wenn der Übergang isotherm und reversibel erfolgt, ist die Entropieänderung $\frac{\delta Q}{T}$, wo δQ die Wärmetönung des Prozesses bedeutet. Die so entstehende Gleichung zwischen $\frac{\partial S}{\partial n} \delta n$ und δQ , als Gleichung für die *C* aufgefaßt, ergibt die Gleichgewichtsbedingung für den Stoff *a*. Es ist nämlich klar, daß die *C* Gleichgewichtskonzentrationen sein müssen, wenn der Übergang reversibel erfolgen soll. Dies gilt sowohl für chemische Umsetzungen innerhalb einer Phase, wie für Übergänge aus einer Phase in die andere.

5) Das ist z. B. der Fall, wenn etwa Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasserdampf und merkbar Mengen Wasserstoff und Sauerstoff steht. Siehe *P. H. J. Hoenen*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 695.

6) *Bryan*, p. 141.

Wenn wir nun eine Theorie der spezifischen Wärmen und die Zustandsgleichung haben, lassen sich auf Grund von Formel (2) die Entropien, bezogen auf eine bestimmte Konzentration und Temperatur usw. der gleichen Phase und Substanz, angeben. Wollen wir darüber hinaus den Übergang aus einer Phase oder Substanz in die andere berechnen, so bleibt in unserer Gleichung eine Konstante, nämlich die Entropiedifferenz der Bezugzustände, unbestimmt (sie ist natürlich überhaupt nur durch unsere Gleichung definiert), solange wir keine Theorie dieses Überganges haben.

Verstehen wir unter \sum eine algebraische Summation, bei welcher jede Größe für entstehende Körper positiv, für verschwindende negativ zu rechnen ist, so wird die Entropieänderung

$$\sum \frac{\partial S}{\partial n} \delta n.$$

Führen wir den Prozeß bei konstantem Druck, so gilt als Verallgemeinerung von (1a) ($T_0 = 0$)

$$\delta Q_{p,T} = \delta Q_{p,0} + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n.$$

Also wird (vgl. (2a))

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} + \frac{1}{T} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n$$

$$\text{oder} \quad \sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n + \text{konst.}$$

und entsprechend

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_2(V) \delta n = \frac{\delta Q_{v,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_v dT \delta n + \text{konst.}$$

Die unteren Grenzen der Integrale sind nicht festgelegt.

Die zweite Methode (*van t'Hoff, Nernst*) pflegt von der Betrachtung isothermischer reversibler Kreisprozesse auszugehen, bei deren Durchlaufung im ganzen die Arbeit Null geleistet wird. Man hat nun den Kreisprozeß so zu führen, daß die Arbeit während der Durchlaufung des einen Teils nur bekannte Größen enthält, wogegen im übrigen Teil die Größen auftreten (z. B. Dampfdruck, elektromotorische Kraft), die man kennen lernen will. Aus der Gleichung, die ausdrückt, daß die Summe beider Teile Null ist, lassen sich die gewünschten Größen berechnen. Beispiele hierfür sind: Um den Dampfdruck einer Lösung zu finden, entfernt man die gelöste Substanz mittelst einer semipermeablen Wand (Arbeit aus dem osmotischen Druck, vgl. Nr. 29, be-

rechenbar), verdampft das reine Lösungsmittel (Arbeit $-RT$), dehnt den Dampf isotherm auf den Dampfdruck der Lösung, wobei sich die Arbeit in diesem (gesuchten) Druck und dem des reinen Lösungsmittels ausdrücken läßt, und kondensiert in die Lösung (Arbeit $+RT$).

Oder man berechnet das Elektrodenpotential E , indem man die dem Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge de entsprechende Umsetzung erst unter Leistung osmotischer Arbeit vor sich gehen läßt und dann durch Hindurchsenden von $-de$ (aufgewendete Arbeit $+Ede$) rückgängig macht.

Wie in diesen Beispielen sucht man allgemein isotherme Volumenänderungen und Destillationen einzuführen, da sie besonders leicht berechenbar sind. Daher tritt immer wieder der osmotische oder der Dampfdruck auf.

Ähnlich wie bei der ersten Methode ist auch hier in allen Formeln der uns aus der Erfahrung bekannte Gleichgewichtsdruck eines bestimmten Normalzustandes (z. B. Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, Lösungstension) enthalten, zu dessen Berechnung die Kenntnis der Entropiekonstanten erforderlich wäre.

Für die Arbeit eines isotherm reversiblen Prozesses gilt bei konstantem Volumen (*Bryan* 162)

$$(3) \quad A - u = T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v.$$

Da die Temperaturabhängigkeit von u , der Gesamtenergieänderung, sich aus den spezifischen Wärmen berechnen läßt, gibt die Integration

$$(3a) \quad A = -T \int \frac{u}{T^2} dT + bT.$$

In b stecken wieder die Entropiekonstanten der entstehenden und verschwindenden Stoffe.

Hierbei ist A gleich der Änderung der freien Energie $\Delta\psi$. Arbeitet man bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen, so tritt⁷⁾ an Stelle von ψ das zweite thermodynamische Potential ξ und an Stelle von (3)

$$(3b) \quad \Delta\xi - (u + p \Delta V) = T \frac{\partial \Delta\xi}{\partial T}.$$

Die Betrachtung der Kreisprozesse ist sehr anschaulich, wurde aber hier im Interesse der Kürze nicht gewählt.

Die dritte Methode, die von *W. Gibbs* eingeführt und dann besonders von *Riecke*, *Planck* sowie der neueren holländischen Schule (*van der Waals*, *Backhuis Roozeboom*, *van Laar*) weitergeführt wurde, beruht auf der Anwendung des thermodynamischen Potentials. Es

7) Vgl. z. B. *R. Lorenz* u. *M. Katayama*, *Z. f. ph. Ch.* 62 (1908), p. 119.

sei im Gesamtsystem Druck und Temperatur gegeben, die zu verwendende Gleichgewichtsfunktion ist daher⁸⁾

$$\xi = U + pV - TS = - \Phi T.$$

Sie ist noch Funktion der Mengen der unabhängigen Bestandteile in den verschiedenen Phasen; die Gesamtmenge jedes Bestandteiles ist natürlich fest. Da U, V, S sich aus den Teilgrößen für jede Phase additiv zusammensetzen, ist dies auch für ξ (bzw. Φ) der Fall. Die Gleichgewichtsbedingung wird^{8a)} (die Striche bezeichnen die Phase, die Indizes den Stoff)

$$(4) \quad 0 = \delta \xi = - T \delta \Phi = \frac{\partial \xi'}{\partial n_1'} \delta n_1' + \frac{\partial \xi'}{\partial n_2'} \delta n_2' + \dots \\ + \frac{\partial \xi''}{\partial n_1''} \delta n_1'' + \frac{\partial \xi''}{\partial n_2''} \delta n_2'' + \dots \\ + \dots$$

mit den Nebenbedingungen für $k = 1, 2 \dots$

$$(4') \quad \delta n_k' + \delta n_k'' + \dots = 0.$$

Die Größe $\frac{\partial \xi^{(s)}}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}}$ bezeichnet man mit $\mu_r^{(s)}$ und nennt sie das chemische Potential des Stoffes r in der s^{ten} Phase.⁹⁾ Aus (4) und (4') folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$(5) \quad \mu_1' = \mu_1'' = \dots \\ \mu_2' = \mu_2'' = \dots \\ \dots \dots \dots$$

Da ξ eine homogene Funktion erster Ordnung in den Massen ist, sind die μ nullter Ordnung, und es gilt (Bryan 146)

$$\xi = \sum_r \mu_r n_r.$$

Für μ findet man folgende Formeln, in denen die als Indizes stehenden Größen beim Differenzieren konstant zu halten sind:

$$(5') \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{s, v} = \left(\frac{\partial \psi}{\partial n} \right)_{T, v} = \left(\frac{\partial \xi}{\partial n} \right)_{T, p} \quad (\text{Bryan 144 Vorzeichenfehler! 150}).$$

Seien nun nicht mehr alle Bestandteile unabhängig, sondern etwa der Stoff 3 aus 1 und 2 nach der chemischen Formel $a(1) + b(2) = c(3)$ zusammensetzbar, so bleibt (4) unverändert, dagegen tritt

8) Bryan, p. 105. Bei halbdurchlässigen Wänden kann der Druck der einzelnen Phasen verschieden sein. An Stelle von pV tritt dann die entsprechende Summe. Φ ist die von Planck eingeführte thermodynamische Funktion.

8a) Wir beziehen alles auf Mol statt auf die Masseneinheit.

9) Bryan, p. 141. J. J. van Laar hat in zahlreichen Arbeiten in der Z. f. ph. Ch. von Bd. 15 an die chem.-phys. Anwendungen des Potentials dargestellt.

als Nebenbedingung statt (4')

$$\delta n_1' + \delta n_1'' + \dots + \frac{a}{c} \delta n_3' + \frac{a}{c} \delta n_3'' + \dots = 0,$$

$$\delta n_2' + \delta n_2'' + \dots + \frac{b}{c} \delta n_3' + \frac{b}{c} \delta n_3'' + \dots = 0.$$

Die Gleichungen (5) bleiben erhalten, nur tritt noch als Bedingung für das Gleichgewicht zwischen 1, 2 und 3 hinzu

$$(6) \quad a\mu_1^{(s)} + b\mu_2^{(s)} = c\mu_3^{(s)}.$$

Oft ist es nützlich, die Energie in zwei Teile zu teilen, deren einer der gewöhnliche thermodynamische (vom Wärmehalt und inneren Kräften herrührende) ist, während der andere von äußeren z. B. Schwere- oder elektrischen Kräften herkommt, die ein den Mengen proportionales Potential $\sum \Omega n$ besitzen, aber keinen Beitrag zur Entropie liefern. Dann teilen sich auch die Größen μ entsprechend, und man pflegt nur die auf den thermodynamischen Teil bezüglichen Summanden als chemische Potentiale μ zu bezeichnen. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann:

$$(7) \quad \mu_r^{(s)} + \Omega_r^{(s)} = \mu_r^{(g)} + \Omega_r^{(g)}.$$

Aus der Definitionsgleichung für μ , nämlich

$$\mu_r^{(s)} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial (U + pV - TS)}{\partial n_r^{(s)}}$$

wird, wenn wir für $U + pV = \chi$ und S ihre Werte nach (1a) und (2a) einsetzen,

$$(8) \quad \mu_r^{(s)} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \chi_{p,T=0} + \int_0^T \gamma_p dT - T \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT - T f_1(p) \right\} \\ = T \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \frac{\chi_{p,T=0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT - f_1(p) + \text{konst.} \right\}.$$

In den p. 954 erwähnten Fällen, wo sich Energie und Entropie aus den mit den Mengen multiplizierten spezifischen Größen additiv zusammensetzen, tritt an Stelle der Differentiation Ersatz aller Größen durch die spezifischen. In den Größen μ treten zwei unbestimmte Konstante auf, eine von der Energie, die zweite, mit T multipliziert, von der Entropie herrührend.

Nun sehen wir aber, daß die nach der ersten Methode abgeleitete Gleichgewichtsbedingung sich nur dadurch von (8) unterscheidet, daß die einzelnen Glieder der Summe auf verschiedenen Seiten der Gleichung stehen. In der Tat können wir die auf isotherme

Zustandsänderungen angewandte Gleichung (2) offenbar so schreiben

$$\frac{\partial S''}{\partial n''} - \frac{\partial S'}{\partial n'} = \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(U + pV)''}{\partial n} - \frac{\partial(U + pV)'}{\partial n'} \right]$$

oder
$$\frac{\partial(TS - U - pV)''}{\partial n''} = \frac{\partial(TS - U - pV)'}{\partial n'} \quad \text{oder} \quad \mu'' = \mu'.$$

Das gleiche sehen wir an Gleichung (3b) unter Berücksichtigung von *Bryan* 152.

Die Potentiale hängen bei konstantem Druck und gegebener Temperatur nur von der Zusammensetzung, nicht von den absoluten Massen der Phasen ab. Führt man die Molenbrüche

$$(9) \quad x_1 = \frac{n_1}{\sum_r n_r}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum_r n_r}, \quad x_m = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{m-1} = \frac{n_m}{\sum_r n_r},$$

ein, wo die n die Molzahlen sind, so wird die Gleichung *Bryan* 159

$$(10) \quad (1 - x_k) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_s} x_s = (1 - x_i) \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_k}{\partial x_s} x_s$$

$(i = 1, 2 \dots, k = 1, 2 \dots).$

3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur. Phasen gleicher Zusammensetzung. a) *Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* Wenn ein beliebiges System gegeben ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(4) \quad \sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen p , T und den n . Ändern wir T , p um dT , dp , so ändern sich auch die n um dn ; diese Änderungen erhält man aus

$$(11) \quad 0 = d \left(\sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} \right) = dT \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} + dp \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)}$$

oder mit Einführung der entsprechenden Wärmetönung

$$\frac{\delta Q}{T} = - \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 157})$$

und Volumenänderung

$$\delta V = \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 158})^{10}$$

$$(12) \quad - \frac{\delta Q}{T} dT + \delta V dp + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)} = 0.$$

Hier bedeuten also δQ , δV die zugeführte Wärmemenge und Volumen-

10) *M. Planck*, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. Leipzig 1897, p. 176.

änderung beim virtuellen Umsatz $\delta n_i^{(k)}$, während dT und dp die Änderungen von T und p sind, die einer Änderung der Zusammensetzung der Phasen $dn_i^{(k)}$ im Gleichgewicht entsprechen.

Bei konstanter Zusammensetzung der Phasen ist $dn = 0$, also (Bryan 89)

$$(13) \quad \frac{1}{T} \frac{\delta Q}{\delta V} = \frac{dp}{dT}.$$

Dies ist identisch mit der Gleichung von Clausius-Clapeyron (Bryan 138)

$$(13a) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{T} \frac{Q}{v' - v''}.$$

Aus der Gleichung (12) folgen die Sätze von van t'Hoff und Braun-Le Chatelier¹¹⁾, daß bei Temperaturerhöhung das Gleichgewicht sich so verschiebt, daß Wärme absorbiert wird, bei Druckerhöhung so, daß das Volumen kleiner wird. Denn da $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} > 0$ (wegen der Stabilität, Bryan Nr. 17), so hat $\frac{\delta Q}{\delta n}$ das gleiche bzw. $\frac{\delta V}{\delta n}$ das entgegengesetzte Zeichen wie dn .

b) Phasen gleicher Zusammensetzung.^{11a)} Es seien zwei Stoffe in zwei Phasen gegeben. Man nehme zwei einfachste virtuelle Umsetzungen vor:

1. $\delta n_1' = -\delta n_1''$, $\delta n_2' = \delta n_2'' = 0$,
2. $\delta n_2' = -\delta n_2''$, $\delta n_1' = \delta n_1'' = 0$.

Aus Gleich. (12) erhält man:

1. $-\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_1'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_1''}{\partial n_2''} = 0$,
2. $-\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + dn_1' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_1'} - dn_1'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_1''} + dn_2' \frac{\partial \mu_2'}{\partial n_2'} - dn_2'' \frac{\partial \mu_2''}{\partial n_2''} = 0$.

Führen wir den Molenbruch $x = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$ ein und berücksichtigen, daß μ nur von x , nicht aber von den n einzeln abhängt, so wird

$$\begin{aligned} -\frac{\delta Q_1}{\delta n_1'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_1}{\delta n_1'} dp + \frac{\partial \mu_1'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_1''}{\partial x''} dx'' &= 0, \\ -\frac{\delta Q_2}{\delta n_2'} \frac{dT}{T} + \frac{\delta V_2}{\delta n_2'} dp + \frac{\partial \mu_2'}{\partial x'} dx' - \frac{\partial \mu_2''}{\partial x''} dx'' &= 0. \end{aligned}$$

11) J. Moutier, Bull. de la Soc. Philomath. (7) 1 (1877), p. 39; G. Robin, ebd. (7) 4 (1879), p. 24; J. W. Gibbs, l. c. p. 36, 144, 146, 202; J. H. van t'Hoff, Études de dynamique chimique, Amsterdam 1884; H. Le Chatelier, Paris C. R. 99 (1884), p. 786; 100 (1885), p. 50, 441; Recherches experimentales et théoriques sur les équilibres chimiques, Paris 1888, p. 48, 210; F. Braun, Wied. Ann. 33 (1888), p. 337; Z. f. ph. Ch. 1 (1887), p. 269. Die übliche Anwendung des „Braun-Le Chatelierschen Prinzips“ kritisiert P. Ehrenfest, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 227.

11a) W. Gibbs, Thermodynamische Studien, p. 118; D. Konowalow, Wied. Ann. 14 (1881), p. 34.

Schreiben wir noch

$$\frac{\delta Q_1}{\delta n'_1} = \Delta Q_1, \quad \frac{\delta Q_2}{\delta n'_2} = \Delta Q_2, \quad \frac{\delta V_1}{\delta n'_1} = \Delta V_1, \quad \frac{\delta V_2}{\delta n'_2} = \Delta V_2$$

(das sind also die Wärmetönungen und Volumenänderungen beim Übertritt von ein Mol 1 bzw. 2 in die andere Phase) und berücksichtigen als Spezialfall von (10)

$$(10') \quad x \frac{\partial \mu_1}{\partial x} + (1 - x) \frac{\partial \mu_2}{\partial x} = 0,$$

so können wir auflösen und erhalten:

$$(14) \quad dx' = \frac{1-x'}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x'}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x'') + \Delta Q_1 x'') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x'') + \Delta V_1 x'') dp \right\},$$

$$dx'' = \frac{1-x''}{(x''-x') \frac{\partial \mu_1}{\partial x''}} \left\{ (\Delta Q_2(1-x') + \Delta Q_1 x') \frac{dT}{T} - (\Delta V_2(1-x') + \Delta V_1 x') dp \right\}.$$

D. h., wenn die Zusammensetzung beider Phasen gleich wird ($x'' = x'$), wird T bei konstantem p bzw. p bei konstantem T ein Extremwert.

Für die im Nenner vorkommenden Größen $\frac{\partial \mu_1}{\partial x}$ kann man natürlich unter Einführung des mit μ gleichen Potentials der mit dem Stoff im Gleichgewicht befindlichen Dampfphase schreiben

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial x} = RT \frac{\partial \lg p_1}{\partial x},$$

wo p_1 der Dampfdruck des Stoffes 1 ist.

4. Nernstsches Wärmetheorem. Wir haben im vorhergehenden gesehen, daß wir aus der Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Zustandsgleichung, die uns durch Messungen oder durch die Theorie bekannt sein mögen, alle thermodynamisch wichtigen Größen berechnen können, wenn wir sie auf einen Normalzustand beziehen, der durch bloße Temperatur- oder Volumenänderung erreichbar ist. Bei Übergängen in eine andere Phase oder Substanzumwandlung geht dann in unsere Gleichungen eine Konstante ein, die der Entropieänderung beim Übergang aus dem Bezugszustand der einen Phase (Modifikation usw.) in den Bezugszustand der neuen Phase entspricht. Diese Entropieänderung ist nicht anders zu definieren als durch eben jenen reversibel gedachten Übergang. Soll sie allgemeineren Charakter haben, so kann sie nur durch eine allgemeine Theorie oder einen allgemeinen, aus der Erfahrung abstrahierten Satz gegeben werden.

Auf dem letzteren Wege löst folgender von *Nernst*¹²⁾ gegebener Satz das Problem für eine große Gruppe von Fällen:

Bei allen Änderungen, die an reinen kondensierten (d. h. festen oder flüssigen) Stoffen beim absoluten Nullpunkt vor sich gehen, ist die Entropieänderung Null.

Dieser Satz geht sogar über die oben gestellte Aufgabe hinaus, indem er auch über Änderungen innerhalb derselben Modifikation, d. h. über die Zustandsgleichung beim absoluten Nullpunkt, Aussagen macht.

Sei die Entropieänderung beim Übergang aus dem ersten in den zweiten Zustand nach (2a)

$$(15) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Die Differenz soll bei $T = 0$ Null werden, also

$$0 = \int_0^0 \frac{\gamma''}{T} dT - \int_0^0 \frac{\gamma'}{T} dT + f_2''(V'') - f_2'(V').$$

Das von (15) subtrahiert, ergibt

$$(16) \quad S'' - S' = \int_0^T \frac{\gamma'' - \gamma'}{T} dT$$

oder

$$(16') \quad S'' = \int_0^T \frac{\gamma''}{T} dT + a, \quad S' = \int_0^T \frac{\gamma'}{T} dT + a.$$

Die Konstante a kann nur Größen enthalten, die in allen Zuständen, in die der Körper übergehen kann, gleich sind, und kann als bedeutungslos weggelassen werden. Wenn allerdings das Integral an der unteren Grenze unendlich würde, so müßte a gleich ∞ gewählt werden, um der Entropie bei endlichen Temperaturen endliche Werte zu geben. Tatsächlich bleibt das Integral endlich, wenn die spezifischen Wärmen reiner kondensierter Stoffe für $T = 0$ in hinreichendem Maße verschwinden. Das haben aber die nach der Veröffentlichung *Nernsts* besonders im *Nernstschen* Institut angestellten Untersuchungen durchweg bestätigt. Das gleiche Resultat ergibt die Quantentheorie. So konnte *Planck*¹³⁾ dem *Nernstschen* Satz folgende erweiterte Fassung geben:

12) *W. Nernst*, Nachr. d. Ges. d. Wiss. in Göttingen, Math.-phys. Kl. 1906, p. 1; Berlin Ber. 1906, p. 933.

13) *M. Planck*, Phys. Z. 13 (1912), p. 165; Ber. d. D. chem. Ges. 45 (1912), p. 5.

Beim absoluten Nullpunkt ist die Entropie aller reinen kondensierten Stoffe null.

An Stelle von $S = \int_0^T \frac{\gamma_v}{T} dT$ können wir natürlich ebensogut $S = \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT$ benützen.¹⁴⁾

In der freien Energie ψ ist nach der Planckschen Formulierung das mit T proportionale Glied TS_0 , das auch bei der Integration von (3) auftrat, zu streichen. Aus $S = \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v$ folgt $\left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$, aus $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \gamma_v$ und dem Verschwinden der γ_v folgt $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{v, T=0} = 0$. Somit ergibt sich auch:

Beim absoluten Nullpunkt ist für alle reinen kondensierten Stoffe

$$(17) \quad \left(\frac{\partial \psi}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = 0.$$

Dies ist zugleich die ursprüngliche Nernstsche Fassung seines Theorems, wenn man unter ψ die Differenz der freien Energie, unter U die Differenz der Gesamtenergie bei einer chemischen Umsetzung versteht. Umgekehrt folgt aus (17) die Plancksche Formulierung des Satzes.

14) Diese Gleichungen ergeben zusammen $\int_0^T \frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} dT = 0$. Hier ist zu

bemerkten, daß γ_p und γ_v sich während der Integration nicht auf den gleichen Zustand beziehen, sondern nur an der oberen Grenze. Dort ist in γ_v das Volumen einzusetzen, das zu dem in γ_p auftretenden Druck gehört. Diese Größen bleiben jeweils konstant (V in γ_v , p in γ_p), gehören aber bei anderen Temperaturen als der oberen Grenze nicht zusammen. Es ist daher auch nicht, wie bei zusammengehörigen Zuständen, stets $\gamma_p > \gamma_v$.

Um nun die vorangehende Gleichung als Identität zu erkennen, bezeichnen wir die obere Grenze mit ϑ und differenzieren nach ihr bei festgehaltenem p . Dann wird

$$\frac{\gamma_p}{\vartheta} = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \vartheta}\right)_p dT = \frac{\gamma_v}{\vartheta} + \int_0^{\vartheta} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p dT.$$

$\frac{\partial V}{\partial \vartheta}$ enthält T nicht, ferner ist nach Bryan 92 $\left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$. Also ist

$$\gamma_p = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \int_0^{\vartheta} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v dT = \gamma_v + \vartheta \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=\vartheta} - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v, T=0} \right].$$

Das letzte Glied verschwindet nach (19), die dann übrigbleibende Gleichung ergibt sich aus Bryan 71 und 89.

Auch in der Funktion ξ und in den damit zusammenhängenden Potentialen wird alles Wichtige bestimmt; insbesondere nehmen die Formeln (8) und (5') die Gestalt an

$$(18) \quad \begin{aligned} \mu_r^{(s)} &= \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \cdot \left\{ \chi_{p,T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT \right\}_p \\ &= \frac{\partial \psi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ U_{v,T=0} - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_v dT \right\}_v. \end{aligned}$$

Die einzige unbestimmte Konstante, die noch in ξ wie in ψ steht, ist der Absolutwert der Gesamtenergie, der für unsere Zwecke bedeutungslos ist.

Eine Reihe von Aussagen ergeben sich aus dem *Nernstschen* Theorem für Veränderungen innerhalb der gleichen Phase bei $T = 0$, Aussagen, welche die Zustandsgleichung betreffen.

Aus $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ (*Bryan* 89) folgt

$$(19) \quad \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,T=0} = 0,$$

also das *Verschwinden des Spannungskoeffizienten*.

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ (*Bryan* 90) ergibt ebenso das *Verschwinden des Ausdehnungskoeffizienten*

$$(19a) \quad \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,T=0} = 0.$$

Auch für andere Eigenschaften (Thermoelektrizität, Magnetismus) gilt ähnliches.¹⁵⁾

Um alle Umwandlungen berechnen zu können, müssen wir nur noch die Entropieänderung bei der Verwandlung des untersuchten Körpers in den kondensierten Zustand kennen. Für Gase reicht die Kenntnis des Dampfdruckes aus, um die unbekannte Konstante zu berechnen. Aus dem Dampfdrucke können wir die Entropie des Gases, bezogen auf den festen Stoff, berechnen, das *Nernstsche* Theorem ergibt dann die Entropieänderung bei weiterer Verwandlung des festen Stoffes. Wie wir weiter sehen werden, ist die theoretische Berechnung des Dampfdruckes für Gase gelungen und damit deren Entropie bekannt, bei Lösungen liegen für die entsprechende Berechnung der Löslichkeit erst vorläufige Ansätze vor.

Nernst war auf sein Theorem durch die Erkenntnis geführt worden, daß für Reaktionen zwischen reinen kondensierten Stoffen oft $\Delta\psi = \Delta U$, also $T\Delta S$ klein ist. Er und nach ihm andere Forscher

15) *W. Nernst*, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Kap. XV.

versuchten später, das Theorem thermodynamisch unter der Voraussetzung zu beweisen, daß für $T = 0$ die spezifischen Wärmen verschwinden.

Die *Nernstsche* Schlußfolgerung¹⁶⁾ baut sich auf zwei Sätzen auf

1. Die Erreichung des absoluten Nullpunktes unter endlicher Arbeitsleistung widerspricht dem zweiten Hauptsatz.

2. Bei verschwindender spezifischer Wärme wäre der absolute Nullpunkt erreichbar, wenn das *Nernstsche* Theorem nicht gilt.

Der zweite Punkt ist leicht nachzuweisen. Bei reversiblen adiabatischen Prozessen ist

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = 0;$$

andererseits ist nach *Bryan* 98 $\frac{\gamma_v}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$, daher

$$\Delta T = - \frac{\frac{\partial S}{\partial V}}{\frac{\gamma_v}{T}} \Delta V.$$

Damit bei genügend tiefer Temperatur nicht ein endliches ΔV eine endliche Abkühlung ΔT hervorruft, muß $\frac{\partial S}{\partial V}$ klein gegen $\frac{\gamma_v}{T}$ sein; das gleiche gilt, wenn ein anderer Abkühlungsvorgang statt der adiabatischen Ausdehnung gewählt wird.

Dagegen ist der Satz 1 nicht unbestritten.

*Polanyi*¹⁷⁾ gibt folgenden Beweis des Theorems: Da $\int_0^T \frac{\gamma}{T} dT$ bei

verschwindendem $\gamma_{T=0}$ endlich bleibt, kann man durch Abkühlung einem Körper nur eine endliche Entropiemenge entziehen. Man verknüpfe nun in wiederholter Aufeinanderfolge adiabatische Ausdehnung und isotherme Verdichtung. Dabei wird die Entropie dauernd vermindert. Wenn man den Vorgang beliebig lange fortsetzen kann, muß man in ein Gebiet kommen, wo keine merkliche Entropie dem Körper mehr entzogen werden kann, wo also die Entropie während der isothermen Verdichtung konstant bleibt. *Einstein*¹⁸⁾ leugnet die allgemeine Möglichkeit, den Vorgang beliebig fortzusetzen.

In Beschränkung auf Volumenänderungen läßt sich der Beweis folgendermaßen führen: In der Gleichung $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{dU}{\partial V} + p$ wird beim

16) *W. Nernst*, Berlin Ber. 1912, p. 134, Die Grundlagen usw., Kap. VII.

17) *M. Polanyi*, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 333; 17 (1915), p. 350.

18) Briefliche Mitteilung an *Polanyi*, l. c. 17 (1915), p. 350.

absoluten Nullpunkt der Zähler Null, da dann die Kräfte infolge der verschwindenden kinetischen Energie rein statisch sind; um also den Wert des Bruches zu erhalten, hat man Zähler und Nenner zu differenzieren, also

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{T=0}.$$

Bryan 100 ergibt

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \sqrt{-\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial p}{\partial \bar{V}}} = \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}}.$$

Daher
$$\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} = \left(\frac{\partial \gamma_v}{\partial \bar{V}}\right)_{T=0} + \sqrt{\frac{\gamma_p - \gamma_v}{T} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}\right)_{T=0}}.$$

Da $\frac{\partial^2 U}{\partial \bar{V}^2}$ unmöglich unendlich werden kann¹⁹⁾, so verschwindet $\frac{\partial S}{\partial \bar{V}}$ bei hinreichend starkem Verschwinden von γ_p und γ_v .

5. Statistische Deutung der thermodynamischen Formeln.

a) *Die Bedingungen des statistischen Gleichgewichts.* Im folgenden wollen wir eine statistische Deutung der abgeleiteten Formeln geben, ohne uns auf die schwierigen prinzipiellen Fragen der Statistik einzulassen, für die Art. IV 32 von P. u. T. Ehrenfest einzusehen ist.

Wir betrachten ein aus N Molekülen zusammengesetztes System.

Den Zustand eines Moleküls wollen wir durch einen Bildpunkt im sogenannten „ μ -Raum“ darstellen. Dessen Koordinaten seien die Lagenkoordinaten des Moleküls und (unter Abänderung der Ehrenfest'schen Definition) seine Energie. Der μ -Raum sei irgendwie in Zellen, die wir fortlaufend mit $r = 0, 1 \dots$ numerieren, geteilt, so daß jeder Zelle eine bestimmte mittlere Energie E_r des Moleküls und eine Lage innerhalb eines bestimmten Bereiches im dreidimensionalen Raum zukommt. Die Werte E_r hängen von den äußeren Umständen ab, die durch eine Reihe von Parametern a_i (Schwerefeld, Lage eines Stempels, elektrische Felder usw.) vollständig definiert seien.

Der Lage eines Moleküls in einer bestimmten Zelle kommt eine Wahrscheinlichkeit a priori G_r zu, wobei G_r (außer evtl. von r) nur von der Natur des Systems abhängt. Im Fall der klassischen, stetigen

Theorie und punktförmiger Teilchen ist die Größe $G = \Delta V \int_{E_r}^{E_r + \Delta E} dp dq dr$

bei beliebigen Zellen (ΔV dreidimensionales Volumen, pqr Momente), in der Quantentheorie bei fest vorgegebenen Zellen $= h^3$ in sogenannten nichtentarteten Problemen, bei entarteten nicht allgemein anwendbar.

19) Das ergäbe unendlich kleine Kompressibilität!

Die Zahl der Teilbereiche im dreidimensionalen Raum setzen wir²⁰⁾ für reine kondensierte Stoffe der Teilchenzahl proportional (jedes Teilchen nimmt sozusagen seinen Zellenanteil mit), für Gase und Lösungen von der Teilchenzahl unabhängig, aber dem Volumen proportional.

Ein „individueller“ Zustand ist nun bekannt, wenn von jedem Molekül die Lage im μ -Raum bekannt ist. Liegen in der r^{ten} Zelle Nw_r Moleküle, so ist die relative Wahrscheinlichkeit

$$\prod_r (G_r^{Nw_r}).$$

Doch sind unsere makroskopischen Beobachtungen nur dadurch beeinflusst, wie viele, nicht welche Teilchen in jeder Zelle liegen. Eine Verteilung, die angibt, daß irgend Nw_r Teilchen in der r^{ten} Zelle liegen, läßt sich durch $\frac{N!}{\Pi(Nw_r!)}$ verschiedene, aber gleichwahrscheinliche individuelle Zustände herstellen, ihre Wahrscheinlichkeit ist

$$W = \frac{N! \prod (G_r^{Nw_r})}{\Pi(Nw_r!)}.$$

Unter allen Verteilungen ist nun eine die wahrscheinlichste, und zwar ist sie, wenn man den w_r auch nur einen kleinen Spielraum läßt, im allgemeinen auch so überwiegend wahrscheinlich, daß man bloß mit ihr zu rechnen braucht. Der Bequemlichkeit halber bildet man $\lg W$, benützt die *Stirlingsche* Annäherungsformel und sucht das Maximum von

$$(20) \quad \lg W = - \sum (Nw_r \lg \frac{Nw_r}{G_r}) + \sum Nw_r + N \log N - N \\ = - \sum Nw_r \lg \frac{w_r}{G_r}$$

unter Festhaltung der Nebenbedingungen

$$(21) \quad 1 = \sum w_r.$$

$$(22) \quad U = N \sum E_r w_r,$$

Bezeichnen $\frac{\psi'}{\Theta}$ und Θ zwei noch unbekannte Funktionen der äußeren Parameter, so erhält man

$$(23) \quad \lg w_r = \lg G_r + \frac{\psi' - E_r}{\Theta}, \quad w_r = G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{\Theta}}.$$

20) In Wirklichkeit ist das wohl durch die Berücksichtigung der gegenseitigen Energie der Teilchen zu ersetzen (mündliche Bemerkung von Herrn W. Pauli).

Einsetzen in (21), (22) ergibt

$$(21 \text{ a}) \quad e^{-\frac{\psi'}{\Theta}} = \sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}},$$

$$(22 \text{ a}) \quad U = N \sum G_r E_r e^{-\frac{\psi' - E_r}{\Theta}} = - \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \frac{\psi'}{\Theta} N.$$

Zur Erkenntnis der Bedeutung von Θ betrachten wir zwei Systeme, jedes in der wahrscheinlichsten Verteilung, die aber untereinander verschiedene Werte der Parameter und damit der E_r haben. Nach Vereinigung in einem System²¹⁾ wird sich dann und nur dann an der Verteilung nichts ändern, wenn sie schon vorher gleiches Θ hatten, wie eine einfache Rechnung zeigt. Mit Rücksicht auf die Temperaturdefinition als Gleichgewichtsbedingung folgt, daß Θ nur eine Funktion der Temperatur, nicht der Parameter oder der Systemnatur ist. Wir müssen nun die Temperaturskala suchen. Dazu bilden wir die äußere Arbeit an einem Teilchen bei Änderung eines Parameters, sie ist δE_r . Die Gesamtarbeit ist daher

$$N \delta A = N \sum w_r \delta E_r = N \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}} \delta E_r}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{\Theta}}},$$

oder, mit Rücksicht auf (21 a),

$$N \delta A = N(\delta \psi')_{\Theta}.$$

Da Θ nur Funktion von T ist, gilt auch

$$N \delta A = N(\delta \psi')_T.$$

Diese Gleichung weist auf die Definition der freien Energie durch die isotherme Arbeitsleistung hin, so daß $\psi = N\psi'$ die freie Energie wird. Aus dem Vergleich der *Gibbs-Helmholtz*schen Gleichung (3) $U = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\psi}{T}$, die wir als Definition der Temperaturskala ansehen können, mit (22 a) folgt dann

$$(24) \quad \Theta = kT.$$

Die zugeführte Wärme ist statistisch definiert:

$$(25) \quad \delta Q = N \left(\delta \frac{U}{N} - \delta A \right) \\ = N \left(\sum \delta w_r E_r + \sum w_r \delta E_r - \sum w_r \delta E_r \right) = N \sum E_r \delta w_r.$$

Die Wärmemenge δQ ist hiernach diejenige Energie, die bei den erforderlichen Umordnungen δw_r der Teilchen aufgenommen werden muß. Solche werden nötig, um die Verteilung für den neuen Zustand zur wahrscheinlichsten zu machen.

21) Vereinigung bedeutet, daß nur die Summe der Energien vorgegeben ist.

Hierbei zeigt Formel (25), daß δQ desto größer ist, je mehr die hohen Energien in der Teilchenzahl bevorzugt werden. Insbesondere kommt bei der Temperaturerhöhung die Wärmeeaufnahme (die die spezifische Wärme bestimmt) dadurch zustande, daß sich mit steigendem T die Zahl der Teilchen mit großer Energie erhöht.²²⁾

Um auch die Entropie statistisch zu definieren, bilden wir nach (22) und (23)

$$\frac{U}{N} = \sum_r E_r w_r, \quad - \lg \frac{w_r}{G_r} = \frac{E_r - \psi'}{kT}.$$

Also

$$\frac{U}{NkT} = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT} \sum_r w_r = - \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} + \frac{\psi'}{kT}.$$

Daher

$$(26) \quad S = \frac{U - \psi}{T} = Nk \left(\frac{U}{NkT} - \frac{\psi'}{kT} \right) = - Nk \sum_r w_r \lg \frac{w_r}{G_r} = k \lg W,$$

wie es nach Boltzmann sein muß.

b) Die für die verschiedenen Körper charakteristischen statistischen Eigenschaften und ihr Zusammenhang mit dem Nernstschen Theorem. Wir haben nun zu untersuchen, auf welchen Zustand als Normalzustand (26) bezogen ist, d. h. wann $\lg W$ Null wird. Hierzu unterscheiden wir folgende Fälle:

I. Reiner fester Körper mit Gültigkeit der Quantentheorie.

Die Lage jedes Moleküls ist bei $T = 0$ so weit festgelegt, daß nur Vertauschungen unter den n Volumenelementen des dreidimensionalen Raumes stattfinden können. Ihre Zahl ist

$$\frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n}, \quad W = \frac{N!}{\left(\frac{N}{n}!\right)^n} G_0^N,$$

wo $G_0 = \frac{1}{n}$ das „relative Gewicht“ eines solchen Volumenelementes ist. Bildet man $\lg W$, so ist dies in der hier gebrauchten Näherung Null, es gilt also das Nernstsche Theorem, und zwar deshalb, weil (infolge der Quantentheorie) jedes Teilchen nur eine ganz bestimmte Energie haben kann und infolge der Eigenschaften der festen Körper nur eine einzige Raumanordnung möglich ist.

II. Ideales Gas oder verdünnte Lösung ohne äußeres Kraftfeld.

Das Molekül kann verschiedene Lagen mit einer Wahrscheinlichkeit annehmen, die von der Anwesenheit anderer Moleküle unabhängig ist. Jeder Zelle entspricht ein mittlerer Energiewert E_r und ein drei-

²²⁾ Für das Nernstsche Theorem ist wesentlich, daß bei reinen kondensierten Stoffen die zugeführte Wärme in der Nähe von $T=0$ von höherer Ordnung Null wird, weil bis auf eine verschwindend kleine Teilchenzahl alles in den Zellen kleinster Energie sitzt.

dimensionales Volumenelement ΔV_m , doch ist dessen Besetzung (im Gegensatz zum festen Körper) nicht von vornherein gegeben.²³⁾ Wir bezeichnen eine solche Zelle durch die Indizes r, m . Wählen wir alle ΔV_m gleich groß $= \Delta V$, so sind alle „Gewichte“ G_{rm} mit gleichem m gleich $= G_r$ und alle w_{rm} mit gleichem m untereinander gleich, d. h. es sitzen in jedem Volumenelement gleichviel Teilchen, und auch ihre Energieverteilung ist gleich. Die Gesamtzahl der Teilchen im Energiegebiet r wird

$$w_r = \sum_m w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} w_{rm} = \frac{V}{\Delta V} G_r e^{\frac{\psi' - E_r}{kT}},$$

da $\frac{V}{\Delta V}$ die Zahl der Volumenelemente ist.

Gleichung (21) schreibt sich jetzt

$$(27) \quad e^{-\frac{\psi'}{kT}} = \sum_r \sum_m G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} = \frac{V}{\Delta V} \sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Damit wird nach (26) und (27) mit $R = kN$

$$(28) \quad S = k \lg W = \frac{U - N\psi'}{T} = \frac{U}{T} - R \lg \frac{\Delta V}{\sum_r G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} + R \lg V.$$

Dieser Entropieausdruck wird bei $T = 0$ infolge des Gliedes $R \lg V$ nicht von V unabhängig, gehorcht also nicht dem *Nernstschen* Theorem, andererseits ist gerade das Glied $R \lg V$, das dadurch zustande kommt, daß alle möglichen individuellen Raumanordnungen als gleichwahrscheinlich betrachtet werden, für das Gas charakteristisch. Es ergibt sich nämlich nach *Bryan* 89 die Zustandsgleichung der idealen Gase

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{V} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v, \quad pV = RT,$$

wenn die ersten beiden Glieder von V unabhängig sind, sonst kommen noch *van der Waalssche* Zusatzglieder hinzu.

Im folgenden Abschnitt III werden wir dann sehen, daß und warum die obige Betrachtung ungültig wird und daher das Glied $R \lg V$ mit sinkender Temperatur doch verschwindet.

23) Den Unterschied beider Fälle sieht man am deutlichsten beim Vergleich reiner Kristalle und kristallisierter fester Lösungen (Mischkristalle). Man trenne zu diesem Zweck die Energiestatistik von der Anordnungsstatistik und betrachte nur letztere. Stehen den N Molekülen a Plätze zur Verfügung, so ist die Zahl der möglichen Vertauschungen $\frac{a!}{(a-N)!}$. Für $a \gg N$ (verdünnte Lösung) wird dieser Ausdruck a^N also proportional V^N , für $a = N$ (reiner Kristall) dagegen gleich $N!$

Nun haben wir noch die Entropiekonstante, bezogen auf den festen Stoff beim absoluten Nullpunkt zu berechnen.

Das wurde zuerst von *Sackur* und *Tetrode* ausgeführt²⁴⁾, indem sie die Zahlengröße $G_{r,m}$ wie bei festen Körpern $= h^3$ annahmen und den gleichen Vorgang wie bei I. benutzten, doch dürfte die Methode nicht einwandfrei sein, im Gegensatz zu einer zweiten²⁵⁾, welche direkt vom Gleichgewicht zwischen Gas und Kondensat ausgeht und auf dem Vergleich der „Gesamtwahrscheinlichkeit“ von Gas und festem Körper (siehe c) und Nr. 27) beruht. Man erhält so für einatomige Gase

$$(29) \quad S = -R \log C + \gamma_e \log T + R \log \frac{(2\pi mk)^{\frac{3}{2}}}{Nh^3} + \frac{5}{2} R.$$

Bei mehratomigen Gasen kommen noch Glieder dazu (Nr. 7), die von der Rotation und den Schwingungen der Gasmoleküle herrühren, so bei zweiatomigen mit Rotation allein

$$(30) \quad R \lg T + R + R \lg \frac{8\pi^2 k i}{h^2} \quad (i \text{ Trägheitsmoment}).$$

III. Übergang vom Gemenge zur Lösung.

Wir haben nun zu untersuchen²⁶⁾, ob der Summand $R \lg V$ in (28), bzw. der Faktor V in (27) für kleine T nicht mehr auftritt. Nach der Ableitung dieser Formeln folgt er daraus²⁸⁾, daß jede einzelne Anordnung gleichwahrscheinlich, ihre Zahl aber proportional V^N ist. Wenn nun die verschiedenen Anordnungen verschiedene Energien haben (was sich am ehesten bei festen Lösungen bemerkbar machen wird), so wird die erstere Voraussetzung ihre Gültigkeit verlieren; je größer die Energie einer Anordnung ist, desto seltener wird sie. Der mittlere Zustand besteht nicht mehr aus zahlreichen gleichhäufigen individuellen Anordnungen, sondern bei sinkender Temperatur scheiden immer mehr Anordnungen praktisch aus. Ist die Temperatur genügend tief geworden, so sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Es gibt nur eine Anordnung kleinster Energie.

Dann bleibt diese praktisch allein übrig, wir haben die gleichen Verhältnisse wie beim reinen festen Körper, bei genügend tiefer Temperatur ist alles festgelegt, das *Nernstsche* Theorem gilt.

2. Es gibt mehrere Anordnungen kleinster Energie.

24) *O. Sackur*, Nernstfestschrift 1912, p. 405, Ann. Phys. 40 (1913), p. 67 (seine Formel weicht von (29) um R ab); *H. Tetrode*, Ann. Phys. 38 (1912), p. 434; 39 (1912), p. 255; *P. Ehrenfest* u. *V. Tikal*, Amst. Proc. 23 (1920), p. 162.

25) *O. Stern*, Phys. Z. 14 (1913), p. 629; Z. f. El. 25 (1919), p. 66; *H. Tetrode*, Amst. Proc. 17 (1915), p. 1167.

26) *O. Stern*, Ann. Phys. 49 (1916), p. 823.

Diese treten dann gleich oft auf, das *Nernstsche* Theorem gilt nicht, weil bei der Mischung der beiden reinen Komponenten an Stelle *einer* Anordnung mehrere treten können, also eine Entropievermehrung eintritt. Doch ist dieser Fall sehr unwahrscheinlich, weil auch der geringste Energieunterschied bei $T = 0$ merkbar wird.

In Formeln drückt sich das eben Gesagte nach *Stern* folgendermaßen aus. Die Häufigkeit einer Anordnung ist, wie eine einfache

Betrachtung lehrt (vgl. auch den folgenden Abschnitt c) $\sim e^{-\frac{\psi}{RT}}$, wo ψ die freie Energie der Anordnung ist. Die mittlere freie Energie des Zustandes $\bar{\psi}$ erhält man aus den freien Energien der Anordnungen, die ihn zusammensetzen, zu

$$-\bar{\psi} = RT \lg \left(\sum e^{-\frac{\psi}{RT}} \right).$$

Solange T genügend groß ist, sind die Unterschiede der ψ zu vernachlässigen, man kann sie durch ψ_0 ersetzen und findet

$$\bar{\psi} = \psi_0 - RT \lg Z.$$

Hier bedeutet Z die Zahl der Anordnungen, sie wird bezogen auf 1 Mol des gelösten Stoffes

$$-\lg Z = N \lg \frac{N}{a} + N \left(\frac{a-N}{a} \lg \frac{a-N}{a} \right),$$

wo a wieder die Zahl der Plätze bedeutet, also $\frac{N}{a} \sim C \sim \frac{1}{V}$ ist. Der zweite Summand stellt die Änderung der Entropie des Lösungsmittels dar, vgl. Nr. 10.

Bei $T = 0$ bleibt dagegen in der Summe nur das Glied $e^{-\frac{\psi_{\min}}{RT}}$ übrig, die Zahl der Plätze ist verschwunden.

IV. Beispiel hierzu.

Bei sinkender Temperatur laufen vier Einflüsse nebeneinander, die wir am Beispiel des osmotischen Druckes, Nr. 29, erläutern wollen.

Erstens nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit ab. Solange sie groß ist, wechseln die verschiedenen Anordnungen sehr schnell, der Druck ist (zeitlich und örtlich) sehr gleichmäßig. Mit sinkender Diffusionsgeschwindigkeit wird er immer unregelmäßiger, da jeder Zustand länger erhalten bleibt. Es werden also merkbare Zeiten vorkommen, wo kein Druck ausgeübt wird (kein gelöstes Molekül ist an der Wand), dann wieder solche, wo er sehr stark (wenn auch wohl experimentell kaum bestimmbar) ist, weil gelöste Moleküle dauernd gegen die Wand schwingen. Zuletzt wird die Diffusion so langsam werden, daß während unserer Messungen sich praktisch überhaupt nichts ändert, der Körper sich also praktisch wie ein Gemenge ver-

hält. Gemittelt über unendlich lange Zeiten behält er aber die Eigenschaft der homogenen Lösung.²⁷⁾

Zweitens nimmt die Heftigkeit der einzelnen Stöße ab, das gibt mit Punkt 1 zusammen die Abnahme des osmotischen Druckes proportional T .

Drittens nimmt nicht nur die Geschwindigkeit ab, mit der die Zustände ineinander übergehen, sondern es tritt auch die am Ende von III besprochene Annäherung an eine einzige Anordnung auf, die den Druck weiter herabsetzt.

Viertens kann die Quantentheorie den Druckabfall weiter beschleunigen.²⁸⁾

c) *Anwendungen auf das chemische Gleichgewicht.* Wir können mit *Einstein*²⁹⁾ schon Formel (23) als chemische Gleichgewichtsbedingung auffassen, indem wir die Moleküle verschiedenen Energieinhalte als chemisch verschieden betrachten. In dieser Auffassung besteht jede Stoffgruppe des Systems nur aus einer Zustandszelle.

Haben wir aber zwei wirkliche Stoffgruppen (Phasen, chemische Verbindungen) 1 und 2, so besteht jede aus einer bestimmten Gruppe von Zellen des μ -Raumes. Das Verhältnis der Teilchenzahlen in den Gruppen 1 und 2 wird sich nach (23) verhalten wie

$$(23') \quad \sum_1 w_r : \sum_2 w_r = \sum_1 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}} : \sum_2 G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}.$$

Als Maß für diese Summen können wir die Teilchenzahl n_0 benutzen, die unser System in eine Probezelle vom „Gewicht“ 1 entsenden würde. Wir legen dieser Probezelle die Energie 0 bei, d. h. wir zählen unsere E_r von dem Energieniveau dieser Zelle aus. Im Falle eines Gases ist die fragliche Teilchenzahl nach (27)

$$(31) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \cdot \frac{\Delta V}{V},$$

im Fall des festen Körpers nach I. mit $n = \frac{N}{\Delta V}$

$$(32) \quad n_0 = N \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \frac{1}{n} = \frac{1}{\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}} \Delta V.$$

27) Experimentelle Nachweise dafür, wie bei sinkender Diffusionsgeschwindigkeit ein Körper sich aus dem Zustand der Lösung praktisch in ein Gemenge verwandelt, in dem für unsere Messungen die Lösungsgesetze nicht gelten, weil die Messung zu schnell erfolgt, s. bei *G. Tammann*, Z. f. anorg. Ch. 107 (1919), p. 7, 144, 150.

28) Ganz befriedigend sind diese Betrachtungen hier und noch mehr beim Dampfdruck u. ä. Erscheinungen noch nicht.

Also erweist sich beidemal n_0 umgekehrt proportional zu den in (23') vorkommenden Summen.

Sollen nun zwei Körper 1 und 2 im Gleichgewicht sein, so müssen sie die gleiche Teilchenzahl in eine beide verbindende Probezelle entsenden. Anderenfalls würde ein Ausgleichstrom durch dieselbe hindurchgehen. Die Gleichgewichtsbedingung lautet also

$$n_{01} = n_{02}.$$

Nun überzeugt man sich leicht durch Vergleich der Formeln (31), (32) mit (27) und (18), daß $RT \lg \frac{n_0}{N}$ identisch mit ψ , beziehungsweise in diesem Fall (reiner Stoff) mit μ ist.³⁰⁾³¹⁾ Die Gleichheit der chemischen Potentiale als Gleichgewichtsbedingung ist so statistisch gedeutet. Wir verstehen nun auch den Sinn der in (18) auftretenden

Integrale $\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_r dT$. Sie stammen aus dem Ausdruck $\lg \frac{\sum G_r e^{-\frac{E_r - E_0}{kT}}}{G_0}$

und bedeuten, daß mit steigender Temperatur die „Gesamtwahrscheinlichkeit“ des Zustandes steigt. Allerdings haben wir diese Bedeutung nur für die reinen kondensierten Stoffe und für Gase bewiesen.

Hierbei ist noch folgendes wichtig. Im klassischen Fall können wir die Summe $\sum G_r e^{-\frac{E_r}{kT}}$, die hier in ein Integral ausartet, in drei Faktoren zerlegen: 1. Den Faktor $e^{-\frac{E_0}{kT}}$, 2. einen Faktor, der von der kinetischen Energie herrührt und für 3 Freiheitsgrade stets $\sqrt{2\pi mkT^3}$ ist. Ihm entspricht die spezifische Wärme $\frac{3}{2}R$, 3. einen Faktor, der von dem im Mittel zur Verfügung stehenden dreidimensionalen Raum herrührt. Er ist z. B. beim Gas ohne Schwerfeld V , beim monochromatischen Resonator pro Molekül das „mittlere Schwingungs-

29) A. Einstein, Verh. d. D. ph. Ges. 16 (1914), p. 820; s. auch L. Natanson, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 151; W. Schottky, Würzburger Habilitationsschrift 1920, Ann. Ph. 62 (1920), p. 113; K. Herzfeld, Z. f. ph. Ch. 95 (1920), p. 139.

30) Also $R \lg \frac{n_0}{N}$ identisch mit Plancks $-\frac{\partial \Phi}{\partial m}$.

31) Wir haben hierbei konstantes Volumen vorausgesetzt, wobei $\mu = \frac{\partial \psi}{\partial n}$. Zur Erzeugung konstanten Druckes denken wir uns unser System von einer idealen elastischen Hülle umgeben, deren potentielle elastische Energie pV , also für jedes Teilchen $\frac{pV}{N}$, dem System zugerechnet werden muß. Man hat dann in allen Formeln E_r durch $E_r + \frac{pV}{N}$ zu ersetzen, in (21a) tritt an Stelle von ψ $\zeta = \psi + pV$, μ wird $\frac{\partial \zeta}{\partial n}$, wie es sein muß.

volumen“ $\bar{v} = \frac{1}{(2\pi\nu)^3} \sqrt{\frac{2\pi k T^3}{m}}$. Je nachdem, ob er mit der Temperatur zunimmt oder von ihr unabhängig ist, gibt es noch eine von der potentiellen Energie (die an der Veränderung dieses mittleren Volumens schuld ist) herrührende spezifische Wärme

$$\gamma' = R \frac{\partial}{\partial T} \left(T^3 \frac{\partial}{\partial T} \lg \bar{v} \right).$$

Gibt es nun Quanten, so bleiben bei hoher Temperatur die Verhältnisse ganz ungeändert (bis auf einen Faktor $e^{-\frac{\sum h\nu}{2kT}}$, der evtl. durch Nullpunktsenergie zu kompensieren ist⁵⁹), d. h. bei genügend großen Summen ist die Art und Feinheit der Unterteilung gleichgültig. Bei tieferen Temperaturen ist die Trennung in die Faktoren 2 und 3 nicht mehr zulässig, das so erhaltene „mittlere Phasenvolumen“ zieht sich weniger stark als nach der klassischen Theorie zusammen, bis es bei ganz tiefen T (sobald die spezifische Wärme Null geworden ist) seine Minimalgröße h pro Freiheitsgrad angenommen hat, während es nach der klassischen Theorie 0 würde. Aus solchen Betrachtungen sind die Gleichgewichtsverhältnisse gut zu übersehen.^{31a)}

6. Allgemeines über Reaktionsgeschwindigkeit.³²⁾ Der Umstand, daß die chemischen Reaktionen mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, beweist nach *van t'Hoff*³³⁾, daß zum Eintritt der Reaktion die Moleküle Bedingungen erfüllen müssen, die nicht bei allen gleichzeitig vorhanden sind. Je nach der Zahl der Moleküle, die dieser kritischen Bedingung gleichzeitig genügen müssen, damit eine einzelne Umsetzung stattfindet, unterscheidet man mono-, bi-, tri . . . molekulare Reaktionen. Im ersten Fall ist für den Eintritt der Reaktion nur der Zustand des reagierenden Moleküls selbst maßgebend, dann lautet die Gleichung für die Konzentration des verschwindenden Stoffes

$$(33) \quad - \frac{dC}{dt} = kC.$$

Hierbei ist k eine Funktion von p und T , eventuell auch des Mediums. Daraus ergibt sich aber, daß diese Beziehung nur bei Gasen und verdünnten Lösungen (auch heterogenen Umsetzungen) strenge Gültigkeit hat, während bei konzentrierten Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit zwar nicht vom Zustand, wohl aber von der Anwesenheit anderer Moleküle des gleichen Stoffes beeinflusst sein wird, was eine Abhängigkeit des k von C bedeutet, die die Reaktionsordnung

31a) *K. F. Herzfeld*, Phys. Z. 22 (1921), p. 186.

32) Zusammenfassende Berichte von *M. Trautz*, Z. f. El. 18 (1912), p. 908; 19 (1913), p. 133.

33) *J. H. van t'Hoff*, Études de dyn. chim., Amsterdam 1884, p. 187.

verwischt. Einen solchen Einfluß wird man gegebenenfalls unter die „katalytischen“ rechnen.

Die Integration der obigen Gleichung („des radioaktiven Zerfalls“), nach der für ein Molekül die Wahrscheinlichkeit, sich im nächsten Moment umzusetzen, unabhängig davon ist, wie lange es schon unzerfallen vorhanden ist, ergibt

$$(34) \quad C = C_0 e^{-kt}.$$

Ist für den Eintritt der Reaktion nötig, daß die kritischen Bedingungen an zwei Molekülen der Stoffe 1 und 2 gleichzeitig erfüllt sind, so gehorcht dieselbe der bimolekularen Gleichung

$$(35) \quad -\frac{dC_1}{dt} = kC_1C_2 = -\frac{dC_2}{dt},$$

bzw. wenn nur ein Stoff da ist (z. B. $J + J = J_2$), der Gleichung

$$(35') \quad -\frac{dC}{dt} = kC^2$$

usw. Über die Methoden, praktisch die Ordnung einer Reaktion zu erkennen, vgl. *Ostwald*, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl., Leipzig 1896 II, p. 233 ff.

Für den Gesamtverlauf einer Reaktion ist aber nicht nur die eben besprochene einseitige Geschwindigkeit maßgebend, sondern es setzt sofort auch eine Rückbildung der neu entstandenen Stoffe ein. Die wirklich gemessene Geschwindigkeit ist die Differenz der Geschwindigkeiten von Reaktion und Gegenreaktion. Handle es sich um die Umsetzung



dann ist die Gesamtgeschwindigkeit

$$(35) \quad -a_1 \frac{dC_1}{dt} = -a_2 \frac{dC_2}{dt} = a_3 \frac{dC_3}{dt} = a_4 \frac{dC_4}{dt} = kC_1^{a_1}C_2^{a_2} - k' C_3^{a_3}C_4^{a_4}.$$

Im Gleichgewicht sind die linken Seiten 0, man erhält so das *Guldberg-Waagesche Massenwirkungsgesetz*⁴³⁾ (Nr. 12):

$$(36) \quad \frac{C_1^{a_1}C_2^{a_2}}{C_3^{a_3}C_4^{a_4}} = \frac{k'}{k} = K.$$

Hierzu sind einige Bemerkungen zu machen:

1. K ist thermodynamisch bestimmt, k' und k'' einzeln nicht.
2. Wenn man vom Gleichgewicht noch weit entfernt ist, kann man die Gegenreaktion oft vernachlässigen.
3. Bei konzentrierten Lösungen gilt (36) oft nicht mehr (vgl. Nr. 12). Daraus folgt die frühere Bemerkung über die Abhängigkeit der k von C .

4. Aus der Gleichgewichtsformel kann man nicht ohne weiteres auf die Ordnung der Reaktion schließen, da die erstere auch richtig bleibt, wenn man sie zu einer beliebigen (ganzen oder gebrochenen) Potenz erhebt.

5. Weitere Komplikationen ergeben sich aus den jetzt zu besprechenden Folge- und Nebenreaktionen.

Die Reaktion verläuft häufig nicht in einem Schritt aus dem Anfangs- in den Endzustand. Dann ergeben sich ebenso viele Geschwindigkeitsgleichungen als Schritte. Die Integration dieser simultanen Differentialgleichungen ist oft in Strenge undurchführbar³⁴), läßt sich aber vereinfachen, wenn ein Schritt merklich langsamer verläuft als die übrigen. Dann ist er allein für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion maßgebend; die vorausgehenden schnellen Reaktionen lassen sich dann als Gleichgewichte unter Vernachlässigung der Störung, die durch den Ablauf der erwähnten langsamen Umsetzung erfolgt, berechnen; die so gefundenen Gleichgewichtskonzentrationen werden in die Geschwindigkeit der maßgebenden, langsam ablaufenden Reaktion eingesetzt, während für die noch nachfolgenden schnellen Schritte ebenfalls sofortige Einstellung des Gleichgewichtes mit den Endprodukten der langsam verlaufenden Reaktion sich ergibt. Aus der Ordnung der Gesamtreaktion, ausgedrückt in den Konzentrationen der Anfangsstoffe, läßt sich dann manchmal erkennen, welches die langsame Reaktion ist. So folgerten *Bodenstein* und *Lind*³⁵) daraus, daß die Bromwasserstoffbildung proportional $C_{H_2}\sqrt{C_{Br_2}}$ ging: die langsame Umsetzung müsse der Reaktion $H_2 + Br$ entsprechen, da im Gleichgewicht $C_{Br} = K\sqrt{C_{Br_2}}$ ist.³⁶)

Häufig stehen einer Reaktion mehrere Wege zur Verfügung.

Ist die Geschwindigkeit der verschiedenen Wege merkbar verschieden, so kommt praktisch nur der Weg mit der größten Geschwindigkeit in Betracht. Welcher das ist, hängt von der Temperatur ab, aber auch von den Konzentrationen. Es können so in verschiedenen Konzentrationsgebieten ganz verschiedene Reaktionsordnungen überwiegen. Geht man von Bedingungen aus, die weit ab vom

34) Siehe z. B. *F. Jüttner*, Z. f. ph. Ch. 77 (1911), p. 735; *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 593; 35 (1900), p. 513.

35) *M. Bodenstein* u. *S. C. Lind*, Z. f. ph. Ch. 57 (1907), p. 168.

36) Beispiele für diese und die folgenden Erörterungen siehe: *M. Trautz*, Z. f. anorg. Ch. 104 (1918), p. 164; *K. F. Herzfeld*, Ann. Phys. 59 (1919), p. 635; *J. Christiansen*, Kgl. Danske Vid. selskab. Math. fys. Medd. I (1919), Nr. 14; *J. H. van t'Hoff*, Studien z. chem. Dynamik, 2. Aufl. Leipzig 1896, p. 109; *L. T. Reicher*, Rec. trav. chim. 4 (1885), p. 347.

Gleichgewicht liegen, und nähert sich diesem allmählich, so können neben der ursprünglich überwiegenden Teilreaktion andere merkbar werden. Auf jedem einzelnen Wege entspricht nun der Reaktion eine Gegenreaktion, die im Gleichgewicht ihr gleich wird. Jede Reaktion muß im Gleichgewicht mit ihrer Gegenreaktion, ganz ohne Berücksichtigung der auf anderen Wegen laufenden Vorgänge, die gleiche thermodynamische Gleichgewichtsbedingung liefern.³⁷⁾ Geht man nach der anderen Seite über das Gleichgewicht hinaus, so ist die Sachlage ganz entsprechend. Es muß aber die dann überwiegende Reaktion nicht gerade die Gegenreaktion der auf der anderen Seite überwiegenden Reaktion sein (wenigstens ist dies bisher nicht bewiesen), so daß die weitab vom Gleichgewicht experimentell gefundenen Reaktionen und Gegenreaktionen nicht durch das Massenwirkungsgesetz nach (35), (36) verknüpft zu sein brauchen.

Es ist frühzeitig aufgefallen, wie selten Reaktionen höherer Ordnung auftreten³⁸⁾; oft zeigen sich niedrigere Ordnungen als erwartet. Das rührt wohl daher, daß das gleichzeitige Eintreten der kritischen Bedingungen an mehreren Molekülen sehr selten ist, seltener als das Eintreten an und für sich weniger häufiger Bedingungen an wenig Molekülen, d. h., es ist die Geschwindigkeit von Reaktionen niederer Ordnung meist größer als die der von vornherein erwarteten höherer Ordnung, so daß nur die ersteren experimentell gefunden werden.³⁹⁾ Wahrscheinlichkeitsüberlegungen dieser Art haben *Trautz* zu seinem Stoßdauersatz geführt, nach welchem das Zusammentreffen von drei oder mehr Gasmolekülen so unwahrscheinlich ist, daß in Gasen nur mono- oder bimolekulare Umsetzungen auftreten und daß solche von scheinbar höherer Ordnung durch überlagerte Gleichgewichte, wie vorher besprochen, zu erklären wären.

Den den Gleichungen (33), (34) zugrunde liegenden Gedanken hatte schon *C. F. Wenzel* und *C. L. Berthollet*⁴⁰⁾ ausgesprochen. Für homogene monomolekulare Vorgänge in Lösung stellte *Wilhelmy*⁴¹⁾ die Gleichung vollständig auf. Die bimolekulare Formel wurde zuerst

37) S. jedoch *R. Wegscheider*, Z. f. ph. Ch. 39 (1902), p. 257.

38) Die erste trimolekulare *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 546; s. auch *A. A. Noyes* u. *R. S. Wason*, Z. f. ph. Ch. 22 (1897), p. 210.

39) *M. Trautz*, Z. f. El. 22 (1916), p. 104; *J. H. van t'Hoff*, Studien zur chem. Dyn. 1898, p. 197.

40) *C. F. Wenzel*, Lehre von der chemischen Verwandtschaft der Körper, Dresden 1777, p. 28f.; *C. L. Berthollet*, Essai de statique chimique I, p. 409, Paris 1808.

41) *L. Wilhelmy*, Pogg. Ann. 81 (1850), p. 413, 499; Ostwalds Klassiker 29, Leipzig 1891.

von *Berthelot* in einem nicht geeigneten Fall, dann richtig von *Harcourt* und *Esson*⁴²⁾ angewandt. Schließlich haben *Guldberg* und *Waage*⁴³⁾ die abschließenden Formeln gebracht und vor allem den Zusammenhang mit den Gleichgewichten hervorgehoben.

Die Geschwindigkeit der meisten Reaktionen nimmt mit steigender Temperatur stark zu⁴⁴⁾, und zwar steigt sie oft bei Temperaturerhöhung um 10° auf das Doppelte bis Dreifache. Die Thermodynamik gibt keine Angaben über die Geschwindigkeitskonstanten und ihre Temperaturabhängigkeit, sie lehrt nur

$$(37) \lg k'' - \lg k' = \lg K, \quad \frac{d}{dT} \lg k'' - \frac{d}{dT} \lg k' = \frac{d}{dT} \lg K = - \frac{Q}{RT^2}.$$

Man kann daher für $k^{(i)} = k', k''$ den Ansatz versuchen⁴⁵⁾

$$(38) \quad \lg k^{(i)} = - \frac{q_i}{RT} + BT + C,$$

unter welche Form sich eine Reihe von Formeln unterbringen lassen.⁴⁶⁾

*Arrhenius*⁴⁷⁾ hat die vorliegenden Verhältnisse durch die Annahme gedeutet, daß nur ein Teil der Molekeln, die „aktiven“, reaktionsfähig seien. Deren Zahl soll mit T zunehmen, und zwar geschieht dies nach einer Formel der Form (38), in der dann q_i die Wärmetönung bei der Verwandlung der inaktiven in aktive Molekeln, die „Aktivierungswärme“⁴⁸⁾, bedeutet. Eine Reaktion geht unter sonst gleichen Umständen desto langsamer, je höher die letztere Größe ist. *M. Trautz*⁴⁸⁾ hat anfangs gemeint, daß die Aktivierungswärme für alle Reaktionen, an denen eine Substanz teilnehmen kann, die gleiche ist (die aktiven Bestandteile sollten Atome sein), doch steht jetzt wohl fest, daß es auch von der Reaktion, d. h. vom Endprodukt, abhängt, unter welchen Bedingungen ein Molekül aktiv ist. Jedenfalls kann die aktive Substanz ein eigenes chemisches Zwischenprodukt oder auch der ursprüngliche Stoff unter bestimmten Bedingungen sein.

42) *D. Berthelot*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 110; *Harcourt* u. *Esson*, Phil. Trans. p. 193 (1866), p. 117 (1867).

43) *C. M. Guldberg* u. *P. Waage*, Études sur les affinités chimiques, Christiania 1867; *J. f. prakt. Ch.* (2) 19 (1879), p. 69.

44) Ausnahmen: *R. J. Strutt*, Proc. Roy. Soc. A. 86 (1912), p. 262; *A. Skrabal*, Z. f. El. 21 (1915), p. 461; *M. Bodenstein*, Z. f. El. 16 (1910), p. 876; 24 (1918), p. 133; *F. Foerster* u. *J. Blich*, Z. f. angew. Ch. 23 (1910), p. 2017.

45) *J. H. van 't Hoff*, Studien zur chem. Dyn., Amsterdam 1896, p. 127.

46) *D. Berthelot*, Ann. Chim. Phys. (3) 66 (1862), p. 110; *D. M. Kooy*, Z. f. ph. Ch. 12 (1893), p. 156; dagegen *A. V. Harcourt*, Chem. News 105 (1912), p. 246.

47) *S. Arrhenius*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 226; siehe auch *H. Euler*, Z. f. ph. Ch. 36 (1901), p. 641; *C. Kullgren*, Z. f. ph. Ch. 43 (1903), p. 701.

48) *M. Trautz*, Z. f. El. 15 (1909), p. 692, Z. f. ph. Ch. 66 (1909), p. 496; siehe auch *E. Briner*, Paris C. R. 157 (1913), p. 281.

Für die Druckabhängigkeit läßt sich eine ähnliche Beziehung aufstellen.

Es sind von mehreren Forschern Ansätze gemacht worden, um allgemeine Formeln zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten anzugeben.

*Van der Waals*⁴⁹⁾ und nach ihm andere zeigen durch Ausrechnung bestimmter Fälle, daß die Geschwindigkeit zahlreicher Einzelvorgänge mit dem Potential μ durch die Formel zusammenhängt:

$$(39) \quad k = f(T) e^{-\frac{\mu}{RT}}$$

Marcellin hat darauf hingewiesen, daß für Reaktion und Gegenreaktion dieselbe Funktion f gelten müsse, da die Gleichgewichtsbedingung $\mu_1 = \mu_2$ das Gleichwerden der Geschwindigkeit der beiden entgegengesetzten Reaktionen bedingt. Er setzt als Geschwindigkeit des Gesamtvorganges an:

$$(40) \quad f_1(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} - f_2(T) e^{-\frac{\mu_2}{RT}}, \quad f_1(T) = f_2(T).$$

In einer weiteren Arbeit⁵⁰⁾ deutet er diese Formel statistisch. Es ist die Wahrscheinlichkeit beispielsweise des Zustandes 1, der durch eine Grenzfläche G im Phasenraum von einem zweiten Zustand getrennt wird, nach (31), (32) $e^{-\frac{\mu_1}{RT}}$. Die Zahl der Systemteilchen, die nach der klassischen statistischen Mechanik in der Zeiteinheit die Fläche G durchschreiten, daher

$$(41) \quad f(T) e^{-\frac{\mu_1}{RT}} = e^{-\frac{\mu_1}{RT}} \int_G e^{-\frac{E}{RT}} (\sum_i \dot{q}_i dq_1 \dots dq_n),$$

wo q die Koordinaten und Impulse bedeutet. Ähnliche Betrachtungen unter Beschränkung auf Gase hat *A. March*⁵¹⁾ entwickelt.

*Perrin*⁵²⁾ hat eine allgemeine Theorie aufgestellt, nach der Umwandlungen nur unter Absorption oder Emission von Licht stattfinden.

49) *J. D. van der Waals*, Versl. Kon. Ac. v. Wet. Amst. III (1895), p. 205; *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907; *Ph. Kohnstamm*, ebd. XIX (1911), p. 864; *Ph. Kohnstamm* u. *F. E. C. Scheffer*, ebd. XIX (1911), p. 878; *van der Waals-Kohnstamm*, Lehrb. der Thermodynamik, Leipzig 1908, 1. Bd. p. 155; 1912, 2. Bd. p. 103; *R. Marcellin*, Paris C. R. 151 (1910), p. 1052; 158 (1914), p. 116; *J. chim. phys.* 9 (1911), p. 399.

50) *R. Marcellin*, Paris C. R. 158 (1914), p. 407; *Ann. chim. phys.* (9) 3 (1915), p. 120, 185.

51) *A. March*, *Phys. Z.* 18 (1917), p. 53.

52) *J. Perrin*, *Ann. de phys.* (9) 11 (1919), p. 1.