

Thermochemie.

411. Die Kenntnis der Energieänderungen, die eine chemische Umsetzung bedingt, besitzt große theoretische und praktische Bedeutung. Bis jetzt waren es hauptsächlich chemische Reaktionen, die die ganze für die mechanischen Arbeiten, deren die Menschheit bedarf, nötige Energie zu liefern hatten; sie sind es ausschließlich, die der tierische Organismus für seinen Energieverbrauch verwendet.

In theoretischer Hinsicht ist die Untersuchung der Energieänderungen nicht minder interessant. Gewiß, das Prinzip der maximalen Arbeit besitzt keine absolute wissenschaftliche Richtigkeit; gestattet es aber nicht doch in vielen Fällen den Sinn einer chemischen Umsetzung vorauszusehen, verlangt nicht die Anwendung des Prinzips von Le Chatelier die Kenntnis der Wärmemenge, die bei einer chemischen Umsetzung entwickelt wird, damit man die Änderungen der Gleichgewichtskonstante bestimmen kann?

Die Thermochemie beschäftigt sich mit der Untersuchung der energetischen Vorgänge, die ausschließlich durch die chemische Umsetzung und die daraus folgende Zustandsänderungen verursacht werden. Diese Vorgänge verändern die Vorräte der inneren wie der äußeren nutzbaren Energie (s. unten) eines Systems, das eine chemische Umsetzung erfährt.

412. Die Unmöglichkeit, eine Arbeit ohne Kraftaufwand zu leisten, das Perpetuum mobile zu schaffen, hat zur Kenntnis einer experimentalen Wahrheit von einer unvergleichlichen Bedeutung für die physikalischen Wissenschaften geführt; das ist das Prinzip von der Erhaltung der Energie.

Verliert ein System einen Teil seiner Energie, so muß das umgebende Medium eine gleich große Energiemenge in einer oder der anderen Form gewonnen haben. Die Gesamtsumme der Energieänderungen, die System und Umgebung erlitten haben, muß gleich Null sein. Diese Überlegung kann auf das ganze Weltall ausgedehnt werden, und das Prinzip von der Erhaltung der Energie läßt sich durch die Formel $\sum U = 0$ ausdrücken, wobei U eine Energieänderung bedeutet.

Ändert sich ein System chemisch, so findet am häufigsten eine Wärmeentwicklung q (positiv oder negativ) und ein äußere Arbeit W statt.

Die Thermochemie untersucht die in Ruhe befindlichen, nicht elektrisch geladenen Körper. Die Energie, die sie in Form von Wärme

und äußerer Arbeit abgeben, wird also durch die Vorräte von innerer Energie geliefert (vgl. 15). Bezeichnet U den Verlust von Energie, so muß also sein:

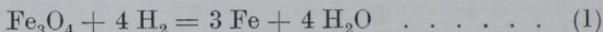
$$U = q + W.$$

413. Kehrt ein System in seinen ursprünglichen Zustand auf einem mehr oder minder komplizierten Wege zurück, so spricht man von einem Kreisprozess. In der Reihe der Umwandlungen, die es erlitten hat, wird es eine gewisse positive oder negative Wärmemenge Q aufgenommen und eine positive oder negative Arbeit W geleistet haben. Das Prinzip von der Erhaltung der Energie fordert, daß $Q = W$, also

$$U = q + W = 0$$

Also kann man den Satz aussprechen: Die Änderung der inneren Energie eines Systems, das einen geschlossenen Kreis durchlaufen hat, ist Null.

Angenommen beispielsweise, es wäre Eisenoxyd durch Wasserstoff reduziert nach der Gleichung



Zu diesem Zweck wird das Eisenoxyd und der Wasserstoff auf die Temperatur t_1 erhitzt. Dazu ist die Lieferung einer Wärmemenge nötig $Q_1 = c(t_1 - t_0) + c_1(t_1 - t_0)$, wobei c und c_1 die spezifische Wärmen des Eisens und des Wasserstoffs bedeuten. Durch die Ausdehnung der Körper wird also eine gewisse Arbeit W_1 geleistet. Es wird darauf das Eisenoxyd durch den Wasserstoff reduziert, wodurch eine Wärmemenge q frei wird. Darauf läßt man das Eisen und den Wasserdampf bis zur gewöhnlichen Temperatur t_0 erkalten. Dabei wird eine Wärmemenge frei $q_2 = c_2(t_1 - t_0) + c_3(t_1 - t_0)$, wobei c_2 und c_3 die spezifischen Wärmen des Wasserdampfes und des Eisens bedeuten. Zu gleicher Zeit wird eine negative äußere Arbeit W_2 geleistet durch Zusammenziehen der Körper. Die gesamte Änderung der Energie der Körper ist also

$$Q_1 - q - q_2 - W_2 - W_1 = u_1$$

Läßt man die Reaktion im umgekehrten Sinne vor sich gehen, indem man den Wasserdampf durch Eisen reduziert und das Eisenoxyd und den Wasserstoff auf t_0 bringt, so kehrt man zum Anfangszustand $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$ zurück, und die Änderung an innerer Energie wird gleich u_2 sein. Man könnte sie ebenso berechnen wie oben, wobei die Temperatur t_1' , bei der die Reduktion vorgenommen ist, im übrigen verschieden sein kann von t_1 .

Es wurde gesagt, daß u_2 gleich u_1 sein muß. Wäre dem nicht so, dann wäre $u_2 \geq u_1$. Angenommen $u_1 > u_2$. Wenn man den Vorgang (1) bewirkt und dann wieder zu dem Zustand $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2$ zurückkommt, wird das System seine chemische Zusammensetzung und seine Anfangstemperatur wieder angenommen haben. Es hat also keine Veränderung erlitten, sondern die Gesamtheit der beiden Umsetzungen hat eine Energiemenge geliefert $u_1 - u_2$, ohne daß irgend eine Spur der Umänderung wahrnehmbar ist. Man würde Energie aus nichts

geschaffen haben, was experimentell als Unmöglichkeit nachgewiesen ist. Ebenso kann man beweisen, daß u_2 nicht größer als u_1 sein kann.

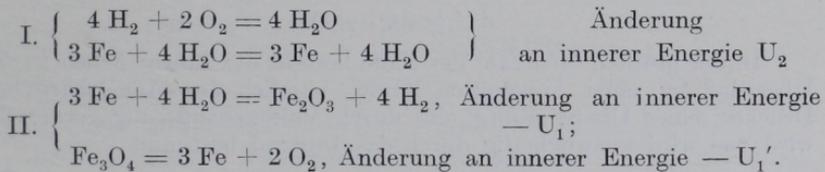
Daraus geht hervor, daß wenn ein System aus einem Zustand A in einen Zustand B übergegangen ist und in den Zustand A zurückkehrt auf einem Weg, der der umgekehrte des eben verfolgten ist, die Änderung der gesamten Energie gleich Null ist. Aus dieser Tatsache kann man eine fundamentale Folgerung für thermochemische Messungen ableiten:

Die Änderung an innerer Energie eines Systems, das aus dem Zustand A in den Zustand B übergeht, ist unabhängig von dem bei der Zustandsänderung befolgten Wege.

Um zum Zustand $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ zu gelangen, war erst Fe_3O_4 durch Verbrennen von Eisen herzustellen, wodurch eine Änderung von innerer Energie U_1' entstand. Darauf wurde das Eisenoxyd durch Wasserstoff reduziert und dadurch eine innere Änderung U_1 erzielt. Der Anfangszustand war also $3 \text{ Fe} + 2 \text{ O}_2 + 4 \text{ H}_2$ bei t_0 . Durch Übergang zum Endzustand $3 \text{ Fe} + 4 \text{ H}_2\text{O}$ bei t_0 wurde eine Gesamtänderung an innerer Energie erzielt $U_1 + U_1'$. Man konnte aber auch vom gleichen Anfangszustand ausgehen und zum selben Endzustand gelangen, indem man das Eisen der Berührung des Gasgemisches entzog, die Mischung verpuffte, sie auf t_0 erkalten ließ und schließlich mit dem Eisen zusammenbrachte. Bei diesem Vorgang würde eine Änderung an innerer Energie U_2 vor sich gehen.

U_2 muß also $= (U_1 + U_1')$ sein, d. h. die Änderung an innerer Energie ist unabhängig von dem Weg, der zur Erzielung dieser Umwandlung eingeschlagen wurde.

Angenommen $U_2 > U_1 + U_1'$. Es werden dann die folgenden Umwandlungen vorgenommen:



Das System wird also zum Anfangszustand zurückgekehrt sein, und die Gesamtänderung an innerer Energie, die aus dem Vorgang herrührt, wird sein

$$U_2 - (U_1 + U_1') > 0$$

Man könnte also, was eine Unmöglichkeit ist, neue Energie erzeugen, ohne daß eine Spur der Umwandlung bleibt.

Ebenso kann man beweisen, daß U_2 nicht kleiner sein kann als $U_1 + U_1'$. Also muß

$$U_2 = U_1 + U_1'$$

sein.

414. Man kann analytisch diese Behauptung so darstellen, daß man sagt, das Differential dU muß das exakte Differential einer eindeutigen Funktion der unabhängigen Variablen sein, die den Zustand des Systems bestimmen.

Beispielsweise kann man als unabhängige Variablen die Temperatur und die Konzentration des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in dem System $H_2 + O_2 + H_2O$ annehmen. Wenn man von dem Zustand A

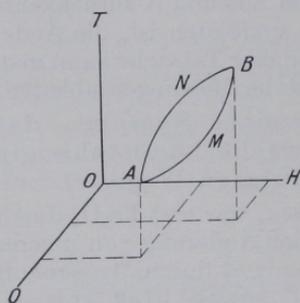


Fig. 59.

ausgehend, der durch die Konzentrationen $C_{A(H_2)}$, $C_{A(O_2)}$, t_A definiert wird, das System einer Umformung unterzieht, die es in den Zustand B überführt, der durch die Konzentrationen $C_{B(H_2)}$, $C_{B(O_2)}$, t_B , bestimmt ist, dann wird die Raumkurve AB (Fig. 59) fortlaufend die Änderungen der inneren Energie darstellen, entsprechend der Entwicklung AMB, wobei der Zustand M zwischen dem Zustand A und dem Zustand B liegt. Jeder Punkt der Kurve bestimmt Werte C_H , C_O und t , denen ein einziger Wert von U entspricht. Folgt man dem Weg ANB, so werden die Werte C_H , C_O , t für jeden Augenblick der Umsetzung sich im allgemeinen von denen unterscheiden, die bei dem ersten Prozeß geliefert wurden. Wenn aber das System den Punkt B erreicht hat, dann werden die Werte C_H , C_O und t denen gleich sein, die der Vorgang AMB gegeben haben würde.

415. Wenn U_B und U_A die Werte der inneren Energie für die Zustände A und B, Q die in dem offenen Prozeß absorbierte Wärme und W die geleistete äußere Arbeit bedeuten, dann hat man (vgl. 412)

$$U_B - U_A = Q - W$$

Diesen Ausdruck kann man in der Differentialform schreiben

$$dU = dQ - dW$$

In der größten Mehrzahl der Fälle besteht die äußere Arbeit in der Überwindung einer konstanten Kraft, nämlich des atmosphärischen Druckes, einer Überwindung, die durch Volumenänderung verursacht wird; sie wird unzweideutig durch das Integral bestimmt

$$\int_{v_A}^{v_B} p dv = p(v_B - v_A)$$

Der Verlust an innerer Energie ist dann gleich

$$- \int_A^B dU = -Q + p(v_B - v_A)$$

Bei einer chemischen Umsetzung, die bei konstantem Druck vor sich geht, ist die geleistete äußere Arbeit gleich dem Produkt des Druckes mit der algebraischen Differenz des Volumens der Umsetzungsprodukte und der in Reaktion tretenden Körper. Wenn U_A und

U_B die entsprechende innere Energie der in Reaktion tretenden Körper und der Reaktionsprodukte bedeuten, v_A und v_B ihr Volumen, dann ist

$$U_A - U_B = q + p(v_B - v_A)$$

wobei q die bei der Reaktion entwickelte Wärme bedeutet.

Wenn $v_A = v_B$, dann wird die äußere Arbeit gleich Null, d. h. bei Reaktionen, die bei konstanten Volumen vor sich gehen, ist die Änderung an innerer Energie gleich der entwickelten Wärme.

Gehen die Umsetzungen zwischen festen und flüssigen Körpern vor sich und entstehen dabei keine gasförmigen Körper, so ist die Änderung des Volumens so gering, daß die geleistete äußere Arbeit vollständig vernachlässigt werden kann. Daraus folgt, daß bei Arbeiten unter konstantem Druck die im Kalorimeter bestimmte Wärmemenge unmittelbar den Verlust an innerer Energie giebt. Der Fehler, den man dadurch begeht, daß man die äußere Arbeit nicht in Betracht zieht, ist kleiner als die Fehler, die durch die bei den kalorimetrischen Messungen gewählten Versuchsmethoden entstehen.

416. Anders ist es hingegen, wenn die chemischen Umsetzungen zur Bildung eines Gases führen, oder wenn Umsetzungen zwischen gasförmigen Körpern ständige Änderungen des Volumens verursachen (wobei man die thermische Ausdehnung nicht berücksichtigt). Um die Arbeit zu berechnen, die bei der Bildung eines Grammmoleküls Gas geleistet wird, sei daran erinnert, daß bei 0^0 , unter einem Druck von 760 mm Quecksilber, also 1033,6 gr, das durch ein Grammmolekül eines Gases eingenommene Volumen = 22334 ccm beträgt ($H = 1$). Die geleistete Arbeit pv ist =

$$\frac{1033,6 \text{ g} \times 22\,234 \text{ cm}^3}{\text{cm}^2} = 22\,981\,062 \text{ gcm}$$

Wenn in der Formel $pv = RT$ (vgl. 34 (5)) pv durch seinen Wert und T durch 273 ersetzt wird, findet man $R = 84\,143 \text{ gcm}$.

Bei irgend einer Temperatur T wird also die Arbeit, die durch Erzeugung eines Grammmoleküls Gas geleistet wird, gleich sein $84\,143 T \text{ gcm}$ oder $1,974 T$ kleine Kalorien ($1,985 T$, wenn man als Grundlage der Atomgewichte $O = 16$ annimmt). Mit einer für die meisten Fälle genügenden Annäherung kann man annehmen, daß diese Arbeit = $2 T$ kleine Kalorien oder $0,002 T$ große Kalorien beträgt. Verschwindet ein Grammmolekül eines Gases, so ist die geleistete Arbeit negativ. Sie wird durch die äußeren Kräfte ausgeführt und tritt in Form von Wärme wieder auf.

Wenn n_a und n_b die Zahl der Gasmoleküle vor und nach der Umsetzung ist, so wird die geleistete Arbeit $(n_b - n_a) 2 T$ Kalorien betragen und der Verlust an innerer Energie sich beziffern auf

$$U_A - U_B = q + (n_b - n_a) 2 T \text{ Kalorien}$$

Nun ist $U_A - U_B$ die Reaktionswärme bei konstanten Volumen also

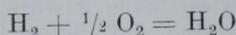
$$q_{(\text{konst. Volumen})} = q_{(\text{konst. Druck})} + (n_b - n_a) \times 2 T \text{ Kalorien} \quad (1)$$

Beispiele: 1. Die Auflösung eines Grammoleküls Zink in verdünnter Schwefelsäure entwickelt bei 18° 34 200 Kalorien, und es entsteht ein Grammolekül Wasserstoff. Also ist $n_b = 1$, $n_a = 0$. Daher

$$q_{\text{konst. Volumen}} = 34\,200 \text{ Kalorien} + 582 \text{ Kalorien} = 34\,782 \text{ Kalorien}$$

Man sieht, daß die äußere Arbeit hier nur den Wert eines Korrektionsgliedes erreicht.

2. Bei 18° liefern 2 g Wasserstoff, die an der Luft verbrennen, 69000 Kalorien, wenn das Wasser in flüssigen Zustand übergeht. Die Gleichung



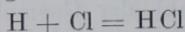
lehrt, daß $n_b = 0$, $n_a = \frac{3}{2}$, also

$$q_{\text{konst. Volumen}} = (69\,000 - \frac{3}{2} \times 2 \times 291) \text{ Kalorien} = 68\,127 \text{ Kalorien.}$$

417. In der Thermochemie ist es Regel, die Energieänderungen (entwickelte Wärme und geleistete Arbeit) auf Stoffmengen zu beziehen, die den Masseneinheiten gleich sind, die die Chemiker gebrauchen, d. h. auf die Grammoleküle. Wenn man sagt, daß die Einwirkung des Wassers auf Schwefelsäureanhydrid 23 400 Kalorien entwickelt, so gibt man damit an, daß ein Grammolekül SO_3 bei der Einwirkung auf ein Grammolekül Wasser unter Umwandlung in ein Grammolekül Schwefelsäure 23 400 Kalorien entwickelt. Ebenso sagt man, daß die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen 22 000 Kalorien beträgt, d. h. $\frac{1}{2}$ Grammolekül Wasserstoff + $\frac{1}{2}$ Grammolekül Chlor liefern bei Vereinigung zu einem Grammolekül HCl eine Wärmemenge, die gleich 22 000 Kalorien ist.

Die Bildungswärmen sind gewöhnlich berechnet unter Annahme einer Grundlage der Atomgewichte $\text{O} = 16$ ¹⁾. Um Ungleichheiten zwischen Angaben dieses Werkes und denen der meisten Arbeiten über Thermochemie zu vermeiden, sind hier die Bildungswärmen gewählt, die sich aus den Molekulargewichten ableiten mit der Grundlage $\text{O} = 16$. Um sie auf die Grundlage $\text{H} = 1$ zu beziehen, muß man sie nur durch 1,008 dividieren.

Es ist vielleicht nicht überflüssig hier darauf hinzuweisen, daß, wenn man von der Bildungswärme einer Verbindung aus ihren Elementen spricht, es sich nicht um die Energie handelt, die bei der Vereinigung von Grammatomen entwickelt wird. Denn mit wenigen Ausnahmen arbeitet man mit den Elementen nur im Zustand mehratomiger Moleküle, und bis jetzt ist man noch nicht dahin gekommen, die Energieänderung zu bestimmen, die die Zerlegung des Moleküls eines Elementes in die Atome begleitet. Die Energieänderung der Reaktion



ist vollständig unbekannt.

418. Die kalorimetrischen Bestimmungen werden bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen vorgenommen. In diesem Fall

¹⁾ Das trifft hauptsächlich für alle Angaben des Werkes von Berthelot über Thermochemie zu.

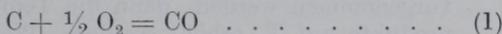
arbeitet man im geschlossenen Gefäß. So werden vor allem die Verbrennungswärmen aller organischen Verbindungen bestimmt.

Sehr häufig läßt man die Körper in gelöstem Zustande aufeinander einwirken. Wenn beispielsweise die Reaktion $A + B = AB$ in Wasser vor sich geht, so begreift die Energieänderung in sich, 1. die Bildungswärme von AB, 2. die Lösungswärme von AB, 3. und 4. die Lösungswärmen von A und B, die negativ berechnet werden. Die thermischen Werte der drei letzten Glieder werden einzeln für jeden an der Reaktion teilnehmenden Körper bestimmt.

419. Hier sollen nicht die von den Chemikern angewendeten kalorimetrischen Methoden beschrieben werden, sie gleichen im wesentlichen denen, die der Physiker benutzt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß zur kalorimetrischen Untersuchung einer Reaktion diese vollständig sein und genügend schnell und ohne sekundäre Umsetzungen vor sich gehen muß. In vielen Fällen ist es nicht möglich, diesen Bedingungen für die Messung der Bildungswärmen Genüge zu leisten. Man muß dann auf indirekte Methoden zurückgreifen, die alle auf dem in 413 niedergelegten Grundsatz beruhen.

Beispielsweise ist es unmöglich, Kohlenstoff so zu verbrennen, daß man ausschließlich Kohlenoxyd erhält. Um die Bildungswärme dieses Körpers zu bestimmen, wählt man zwei Prozesse, von denen der eine ausführbar der andere nur theoretisch ist, und die beide innerhalb desselben Anfangs- und Endzustandes verlaufen.

Man verbrennt Kohle zu Kohlensäureanhydrid, und vom Anfangszustand $C + O_2$ ausgehend gelangt man zum Endzustand CO_2 . Dabei entwickeln sich 94300 Kalorien. Der theoretische Verlauf ist wie folgt



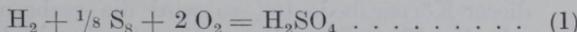
und muß also dieselbe Änderung an innerer Energie liefern, 94300 Kalorien.

Wenn man mit u_1 und u_2 die Änderungen an innerer Energie bezeichnet, die die Umsetzung 1 und 2 begleiten, so kann man schreiben

$$u_1 + u_2 = 94300 \text{ Kalorien.}$$

u_2 läßt sich kalometrisch bestimmen, sein Wert ist 68000 Kalorien, also ist $u_1 = 26400$ Kalorien.

Ein etwas komplizierteres Beispiel wird durch die Bestimmung der Bildungswärme der Schwefelsäure geliefert. Die Reaktion



läßt sich nicht kalorimetrisch ausführen.

Um die Bildungswärme der Schwefelsäure festzustellen, ist man so vorgegangen.

$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O +$	69 000 Kal.	}	I
$\frac{1}{8} S_8 + O_2 = SO_2 +$	71 000 „		
$H_2O + SO_2 + Aq = H_2SO_3 Aq +$	7 700 „		
$H_2O + H_2SO_3 Aq + Cl_2 = H_2SO_4 Aq + 2 HCl Aq +$	73 900 „		
	221 600 Kal.		

Durch Übergang zum Grenzwert wird:

$$-\frac{dU}{dT} = \Sigma c_1 - \Sigma c_2 \dots \dots \dots (2)$$

Die Änderung der inneren Energie ist eine Summe der zwei Werte $-q$ und W . Wenn $W = 0$ ist, kann man U_T durch $-q$ in 1 und 2 ersetzen, d. h. selbst bei konstantem Volumen ist die entwickelte Wärme eine Funktion der Temperatur. Wenn die Reaktion zwischen Gasmolekülen vor sich geht, ist die äußere Arbeit eine eindeutige Funktion von T (vgl. 416), hängt also gleicher Weise von der Temperatur ab.

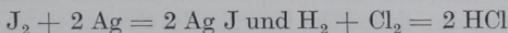
Aus dem Gesagten geht hervor, daß absolut genaue kalorimetrische Messungen bei konstanter Temperatur vorgenommen werden müssen, was nur mit dem Eiskalorimeter von Bunsen möglich ist, dessen Benutzung sich leider in einer großen Zahl von Fällen als nicht ausführbar erweist.

Um Fehler, die durch die in der Reaktion selbst liegende Temperaturerhöhung verursacht werden, zu vermeiden, benutzt man Kalorimeter von großem Fassungsraum, um so die Grenzen, innerhalb deren die Temperatur schwanken kann, zu verkleinern. Um untereinander vergleichbare Werte zu erhalten, nimmt man die Messungen bei 18° vor.

Die Änderung an innerer Energie ist unabhängig von der Temperatur, wenn $\Sigma c_1 - \Sigma c_2 = 0$ und $n_2 - n_1$ Null ist.

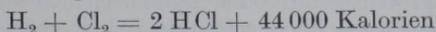
Diese Bedingungen werden in folgenden beiden Fällen erfüllt.

1. Wenn die Reaktionen zwischen festen Körpern vor sich gehen und das Reaktionsprodukt gleichfalls fest ist. Die äußere Arbeit ist dann Null, und andererseits (vgl. das Gesetz von Naumann und Kopp) ist die molekulare spezifische Wärme gleich der Summe der spezifischen Wärmen der Bestandteile.
2. Wenn die Reaktionen zwischen Gasen vor sich gehen, die vollkommenen Gasen nahe kommen, wenn Gase entstehen, die gleichfalls den vollkommenen nahe kommen, und wenn die Reaktionen ohne Veränderungen in der Zahl der Moleküle vor sich gehen. Die spezifische Molekularwärme vollkommener Gase ist für alle gleich; bei konstantem Druck beträgt sie $[6,89 - 0,0003(T - 273)]$ Kalorien. Andererseits ist $n_2 = n_1$, die äußere Arbeit ist also gleich 0. Man hat beispielsweise nachgewiesen, daß die beiden Reaktionen



Wärmemengen entwickeln, die unabhängig von der Temperatur sind.

421. Die kalorimetrische Untersuchung von chemischen Umsetzungen gestattet also eine Bestimmung der Änderung an innerer Energie, die eine Reaktion verursacht, gibt aber keinen Hinweis auf den Sinn, in dem diese vor sich gehen wird. Die Gleichung



lehrt, daß die Bildung von 2 Grammmolekülen von HCl von einem Ver-

lust an innerer Energie von 44000 Kalorien begleitet ist. Aber aus dieser Tatsache kann man a priori nicht den Sinn der Reaktion voraussagen. Das Prinzip von der Erhaltung der Energie und seine Folgerungen ließe ebensogut die freiwillige Zersetzung zweier Grammoleküle von HCl in $H_2 + Cl_2$ unter Absorption von 44000 Kalorien voraussehen wie die umgekehrte Erscheinung.

422. Berthelot hat lange Zeit das Prinzip der maximalen Arbeit (vgl. 139) verteidigt, nach dem die chemischen Umsetzungen, die ohne Beihilfe äußerer Energie vor sich gehen, in dem Sinne verlaufen sollen, der den Maximalverlust an innerer Energie herbeiführt. Jedoch hat das Studium unvollständiger und endothermischer Reaktionen dargelegt, daß das Prinzip der maximalen Arbeit nicht immer dazu dienen kann, den Sinn einer Umsetzung vorauszusehen. Es ist ja nicht die innere Energie, die einem Minimum zustrebt, wie es zahlreiche spontan verlaufende Erscheinungen beweisen. So kann 1 kg Wasser von 0° , das einem Alpengletscher in der Höhe von 2000 m entfließt, schließlich im Mittelländischen Meer mit einer Temperatur von 20° anlangen. Durch seinen Fall hat es 2000 kgm verloren, durch Erhitzen jedoch $20 \times 426 = 8520$ kgm gewonnen. Seine innere Energie hat also um 6500 kgm zugenommen, obgleich ein Verlauf im umgekehrten Sinn nie von selbst vor sich gehen kann. Aber beim Herabfließen zum Meer hat das Wasser die Fähigkeit verloren, mechanische Arbeit zu leisten. Die Energie, deren Vorrat sich verringert hat, besteht aus potentieller Energie, d. h. aus solcher, die ohne weiteres in Arbeit umzuwandeln ist.

Hier handelt es sich um eine allgemein beobachtete Tatsache. Wenn man mit freier oder nutzbarer Energie den Energievorrat eines Körpers bezeichnet, mit dem er Arbeit leisten kann, dann kann man sagen, daß bei jeder von selbst vor sich gehenden Erscheinung die freie Energie einem Minimum zustrebt. Die freie Energie ist sichtlich ein Teil der inneren Energie, deren Hauptteil sie häufig ausmacht. In diesem Fall ist das Vorzeichen der gesamten Energieänderung dasselbe, wie das der freien Energie, und das Prinzip des Maximalverlustes an innerer Energie, d. h. einer maximalen Wärmeentwicklung wird annähernd richtig.

423. Als chemische Energie bezeichnet man die freie Energie, deren Umsetzung den freiwilligen Verlauf chemischer Erscheinungen hervorruft, und als speziellen Fall des oben ausgesprochenen Allgemeingesetzes kann man den Satz aussprechen, daß jede chemische Umsetzung danach strebt, die chemische Energie des Systems auf ein Minimum zu reduzieren, eine maximale Arbeit zu leisten.

Man kann aber nicht aus dieser Behauptung schließen, daß jeder Verlust an freier Energie in Form von Arbeit ausgenutzt werden kann.

424. Die tägliche Erfahrung beweist, daß die Nutzausbeute aller Apparate, in denen man eine Umwandlung von Energie in Arbeit vornimmt, viel geringer ist, als die theoretische Ausbeute. Benutzt man beispielsweise einen Wasserfall oder irgend ein Gewicht zum Heben einer Last, so ist die tatsächlich geleistete Arbeit geringer, als der Verlust an potentieller Energie; und man kann nicht durch Umkehrung

der Bewegung der Maschine das ganze Wasser, das die Vorrichtung durchflossen, auf seine ursprüngliche Höhe wieder hinaufschaffen, wenn man die gehobene Last wieder zurückfallen läßt. Mit anderen Worten, unsere Maschinen sind keine Apparate, deren Tätigkeit vollständig reversibel ist.

In der Fallmaschine von Atwood muß das ziehende Gewicht immer schwerer sein als das gezogene, denn man muß die Reibung der Rolle, so schwach sie auch sein mag, überwinden. Man kann sich aber eine ideale Atwoodmaschine vorstellen, die ohne Reibung arbeitet, und deren Faden kein Gewicht besitzt. Wenn die an den Enden des Fadens aufgehängten Massen absolut gleich wären, so würde das System keinerlei Bestreben nach einer Bewegung zeigen. Es befindet sich im Gleichgewicht, gleichgültig welche Lagen die beiden Massen P und P' einnehmen. Die einzigen Faktoren, von denen dieser Gleichgewichtszustand abhängt, sind die beiden Gewichte P und P' der beiden Massen.

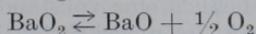
Modifiziert man einen der beiden dieser Faktoren z. B. P , indem man ihn eine unendlich kleine Änderung \mathcal{A}_p erleiden läßt, so wird die Gewichtsmasse $P + \mathcal{A}_p$ herabsinken mit einer unendlich kleinen Geschwindigkeit, und wird bei ihrem Fall eine Arbeit $P \times h$ leisten, die sich von der potentiellen Energie, die sie verliert, $(P + \mathcal{A}_p)h$ nur um eine unendlich kleine Größe unterscheidet.

Entfernt man von P den Überschuß des Gewichtes, um es auf P' zu übertragen, so wird sich die Bewegung der Maschine umkehren, um nunmehr P zu heben. Man wird also mit Hilfe einer unendlich kleinen Gewichtsänderung $2\mathcal{A}_p$, deren Grenze 0 ist, die Maschine in einem oder anderen Sinne arbeiten lassen. Bei jeder dieser Bewegungen wird das System seinem Gleichgewichtszustand, der durch die Bedingung $\mathcal{A}_p = 0$ definiert ist, denkbar nahe sein. Der Verlauf ist ein reversibler geworden, und unter diesen Bedingungen liefert die Vorrichtung eine maximale Ausbeute.

425. Eine Erscheinung ist reversibel, wenn in jedem Augenblick die Werte der Variablen, die den Zustand des Systems bestimmen, nur unendlich wenig von denen abweichen, die dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Unter diesen Bedingungen genügt eine unendlich kleine Änderung der Werte einer dieser Variablen, um eine Umwandlung in dem einen oder anderen Sinne hervorzurufen.

Um den Begriff der Reversibilität recht verständlich zu machen, seien noch einige Beispiele chemischer Umsetzungen aufgeführt, die theoretisch im reversibeln Sinne verlaufen könnten.

Die Zersetzung des Baryumsuperoxyds liefert das Beispiel eines Vorganges, dessen reversibeln Verlauf man verständlich machen kann. Bleibt diese Verbindung in unveränderlicher Temperatur unter einem Druck, der ihrer Dissoziationsspannung absolut gleich ist, so wird der Vorgang in einem Gleichgewichtszustand endigen:

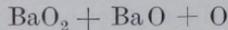


Verringert man aber den äußeren Druck um einen unendlich kleinen Betrag \mathcal{A}_p , so wird die chemische Umsetzung bis zur vollständigen Zerlegung verlaufen können. Andererseits wird eine unendlich kleine

Zunahme des äußeren Druckes \mathcal{A}_p eine vollständige Wiedervereinigung des Oxyds und des Sauerstoffs herbeiführen.

In beiden Fällen wird eine unendlich kleine Veränderung des Druckes $2 \mathcal{A}_p$ genügen, um den Sinn einer sich gerade abspielenden Reaktion zu verändern, was eben die Grundbedingung der Reversibilität ausmacht.

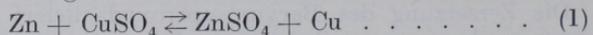
Ebenso wird sich ein Gleichgewicht herausbilden, wenn man auf eine Temperatur T unter einem konstanten Druck p erhitzt. Wenn sich aber die Temperatur des Raumes, in dem sich das Baryumsuperoxyd befindet, nur unendlich wenig über T erhebt, wird die Zersetzung vorschreiten. Sie wird im Gegenteil zurückgehen, wenn die äußere Temperatur um einen unendlich kleinen Betrag geringer als T ist. Bei einer Umsetzung dieser Art befindet sich also das System



in jedem Augenblick in einem Zustand, der sich vom Gleichgewichtszustand nicht um eine endliche Größe unterscheidet.

Man kann also mit Recht sagen, daß eine reversible Umsetzung aus einer fortlaufenden Reihe von Gleichgewichtszuständen besteht. Wenn aber der Druck p oder die umgebende Temperatur T um einen endlichen Wert von dem Druck π der Temperatur ϑ , für die Gleichgewicht besteht, abweichen, so kann die Umsetzung nur im Sinne einer Verbindung (wenn $T < \vartheta$ oder $p > \pi$) oder einer Zersetzung (wenn $t > \vartheta$ oder $p < \pi$) vor sich gehen.

Ein anderes Beispiel von Reversibilität liefern einige galvanische Elemente. Wenn man zwei Daniellelemente A und B mit gleicher Konzentration des Zink- und Kupfersulfats gegeneinander schaltet, so wird keine Änderung des Systems vor sich gehen. Dies befindet sich im Gleichgewicht, die elektromotorischen Kräfte beider Elemente sind gleich. Vergrößert man aber die Konzentration des Kupfersulfats in Element A um eine unendlich kleine Menge, so wird seine elektromotorische Kraft wachsen und im Element B eine Elektrolyse verursachen derart, daß Kupfer sich an der positiven Elektrode auflösen und Zink sich auf dem die negative Elektrode bildenden Zinkstreifen niederschlagen wird. Die Konzentration des Kupfersulfats in Element B wird dadurch unendlich wenig wachsen und ein neuer Gleichgewichtszustand des Systems A und B wird eintreten. Wenn man von neuem die Konzentration des CuSO_4 im Element A um $\mathcal{A}c$ vermehrt, so wird die Elektrolyse von neuem in B vor sich gehen usw. Die im Daniellelement vor sich gehende Reaktion ist die folgende:



Im Element A, dessen elektromotorische Kraft größer ist, verläuft sie direkt, im Element B umgekehrt. Vorausgesetzt, daß in jedem Augenblick die Differenz der CuSO_4 Konzentration beider Elemente unendlich klein ist, so wird man schließlich eine vollständige Umwandlung im direkten Sinne in Element A, im umgekehrten Sinne in Element B erreichen. Bei diesen Umsetzungen werden beide Elemente Systeme darstellen, die dem Gleichgewichtszustande so nahe wie möglich sind. Es würde eine unendlich kleine Veränderung einer der Variablen (Konzen-

tration), die den Zustand des Systems bedingen, genügen, um eine entgegengesetzte Umsetzung hervorzurufen. Die Reaktion wird also in reversibler Art verlaufen.

□ Man kann sich den reversibeln Verlauf der Reaktion in einem Daniellelement auch dadurch verständlich machen, daß man es zur Arbeitsleistung verwendet.

Um jeden Verlust an elektrischer Energie in Form von Wärme zu vermeiden, wird man ein Element herstellen, dessen innerer Widerstand gleich Null ist, und wird den Strom durch Drähte ohne Widerstand in eine ideale Dynamomaschine leiten, deren Teile sich ohne Reibung bewegen. Die von der Zelle gelieferte elektrische Arbeit ist dann $e \cdot q$ (wobei e die elektromotorische Kraft, q die Menge der Elektrizität bedeutet). Diese Energie kann man mit Zwischenschaltung der Dynamomaschine dazu benutzen, ein Gewicht zu heben, wozu man eine Maschine ohne Reibung braucht. Wählt man ein passendes Gewicht, so kann seine Hebung die maximale Arbeit darstellen, die die Zelle liefern kann, und in dem Fall wird seine Lageveränderung unendlich langsam vor sich gehen. Ist die Geschwindigkeit Null, so bildet sich ein Gleichgewicht aus, der Dynamo wird aufhören sich zu bewegen, die chemische Reaktion (1) steht still. Eine unendlich kleine Verringerung der zu hebenden Last wird eine Arbeitsleistung zulassen, die mit unendlich kleiner Geschwindigkeit verläuft, während eine Gewichtsvermehrung derselben Art eine Drehung des Dynamo im umgekehrten Sinne, ein Rückströmen des Stromes, verursachen wird. In der Zelle wird Reaktion (1) umgekehrt verlaufen.

426. Tatsächlich läßt sich eine wirkliche reversible Umsetzung unmöglich durchführen.

Ein reversibler Verlauf stellt ja einen idealen Grenzzustand zwischen zwei irreversiblen Umsetzungen entgegengesetzten Sinns dar, einen Grenzzustand, in dem jeder der beiden aufeinanderfolgenden Zustände, die das System einnehmen würde, ein Gleichgewichtszustand ist, den zu verlassen es keine Ursache hat. Stört irgend etwas diesen Gleichgewichtszustand, dann wird sich das System in einem bestimmten Sinn umwandeln, der Vorgang wird reell, aber irreversibel.

Alle freiwilligen Naturvorgänge sind ihrem Wesen nach irreversibel. Man kann sie ohne Arbeitsaufwand nicht umgekehrt verlaufen lassen. Solche sind beispielsweise Ausdehnung eines Gases in einem leeren Raum, Wärmeaustausch zwischen zwei Körpern verschiedener Temperatur, Fall eines Gegenstandes auf den Boden, Entladung eines Kondensators, Verbrennung von Kohle und alle freiwilligen chemischen Umsetzungen. Und es ist angebracht, darauf hinzuweisen, daß der so häufige Gebrauch des Ausdruckes „reversible Umsetzung“ in der chemischen Sprache einen etwas anderen Sinn hat als der, den man in der Thermochemie damit verknüpft. Er bezeichnet, daß eine chemische reversible Reaktion schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führt, der sich nach zwei verschiedenen Richtungen hin verschieben kann, je nach den Veränderungen, seien sie unendlich klein oder von einer bestimmten Größe, denen man die Faktoren des Gleichgewichtes unterwirft. Doch ist es in manchen Fällen möglich, Versuchsbedingungen herzustellen, die sich so wenig von

denen entfernen, die der Gleichgewichtszustand erfordert, daß man den Vorgang ohne wesentlichen Irrtum als reversibel verlaufend ansehen kann. Das gilt für chemische Umsetzungen in manchen galvanischen Zellen, und diese Tatsache ist von wesentlicher Bedeutung für die chemische Energetik.

427. Die eben erörterten Beispiele der reversiblen Umsetzungen haben gezeigt, daß ein Vorgang eine maximale chemische, elektrische oder mechanische Ausbeute liefern muß, wenn er in reversibler Art verläuft.

Wenn beispielsweise die einen Dynamo treibende Zelle ein Gewicht hebt, so liefert sie nicht die größte Arbeit, deren sie fähig ist. Wenn die Dissoziationsspannung von BaO_2 höher als der äußere Druck ist, so ist die durch Überwindung des letzteren geleistete Arbeit nicht die größtmögliche. Die Untersuchung irgend eines Vorganges würde zur selben Schlußfolgerung führen und daraus ergibt sich:

Von allen Vorgängen, die von einem Anfangszustand A zu einem Endzustand B führen, liefern die umkehrbaren die größte Ausbeute.

428. Es läßt sich nunmehr der folgende Satz aussprechen, der eine besondere Form des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik darstellt:

Die Ausbeute an Arbeit eines isothermen, umkehrbaren Kreisprozesses ist Null; für einen isothermen und reellen Kreisprozess ist sie negativ.

Um eine fortwährende unbegrenzte Arbeit zu leisten, d. h. wenn die Zeit, in der man sie hervorbringt, unendlich ist, gebraucht man lebende oder leblose Motoren, die chemische, thermische oder elektrische Energie in Arbeit umsetzen.

Es ist aber eine experimentell festgestellte Tatsache, die für alle Umsetzungen von Energie gültig ist: Ein chemischer oder physikalischer Vorgang kann nur eine beschränkte Umsetzung von Energie verursachen. Daraus folgt, daß der Motor zur Hervorbringung von mechanischer Arbeit in unbeschränkter Menge, nach Umsetzung einer bestimmten Energiemenge E in Arbeit zu seinem Anfangszustand zurückkehren muß. Dies infolge eines chemischen oder physikalischen Vorganges, der in ihm seinen Sitz hat, oder, um den gebräuchlichen Ausdruck anzuwenden, der Verlauf der Erscheinungen muß kreisförmig vor sich gehen. Dann kann er in einer zweiten Umsetzung, die der ersten gleich ist, die Umsetzung einer neuen Energiemenge E bewirken usw.

Der Motor beschreibt so eine Reihe von Kreisprozessen, deren jeder die Ausbeute E einer mechanischen Arbeit liefert.

Nun kann man aber feststellen, daß, wenn der Kreisprozess das Resultat eines Vorgangs ist, der bei konstanter Temperatur vor sich geht, mehr Arbeit aufgewendet werden muß, um das Motorsystem zum Anfangszustand zurückzuführen, als dieser geliefert hatte. Die Ausbeute ist also negativ. Im Falle eines reversiblen Kreisprozesses wäre sie Null. Diese Feststellung ist ebenso wichtig wie die der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile. Wäre dem nicht so, gäbe es einen Motor, der imstande wäre, bei gleichbleibender Temperatur thermische Energie in Arbeit umzuwandeln, dann brauchte man einen solchen Motor nur in das uner-

schöpfliche Wärmereservoir, das der Ozean oder die Atmosphäre darbietet, hinzustellen, um sich mechanische Energie in unbeschränkter Menge ohne Kosten zu verschaffen. Der andauernde Mißerfolg aller Versuche dieser Art hat dazu geführt, den oben ausgesprochenen Satz zu formulieren.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß keine Anordnung möglich ist, die gleichzeitig als Motor und Kühlmaschine arbeiten kann.

429. Will man in einem Kreisprozess positive Arbeit leisten, so muß bei der Entwicklung des Systems eine Temperaturänderung stattfinden. Das findet in den Wärmemotoren (Dampf oder Gas) statt.

Die Erfahrung lehrt, daß von den 8000 Kalorien, die die Verbrennung von 1 kg Kohle auf dem Rost des Dampfkessels einer Dampfmaschine erzeugt, nur ein recht kleiner Teil in Form disponibler mechanischer Arbeit wiedererscheint; ein großer Teil geht durch Strahlung, Leitung und anderen Umwandlungen verloren oder dient dazu, die Reibung der Maschinenteile zu überwinden. In einem vollkommenen Motor kann dieser Verlust verringert werden und man kann sich einen idealen Motor vorstellen, in dem er zu Null reduziert ist. Aber selbst wenn dies erreicht wäre, würde die durch Verbrennung der Kohle erzeugte und dem Dampf einverleibte Wärme nicht vollständig in Arbeit umgewandelt. Die Maschine arbeitet nur soweit, als der Dampf sich abkühlt d. h. entweder an die Umgebung oder an einen Kondensator einen Teil der im Dampfkessel empfangenen Wärme abgibt. Bezeichnet man diese mit Q_1 , die durch Abkühlung abgegebene Wärme als Q_2 , so wird die in Arbeit umgewandelte thermische Energie $Q_1 - Q_2$ betragen, der Nutzeffekt des Motors also

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

Man hat festgestellt, daß der höchste Nutzeffekt eines Wärmemotors, wie er sich unbedingt aus einem in sich geschlossenen (idealen) und reversiblen Kreisprozeß entwickeln muß, mit der absoluten Temperatur T_1 der Quelle von thermischer Energie oder Wärme-Quelle und mit T_2 der Temperatur des Kühlers oder der Kälte-Quelle durch das Verhältnis verknüpft ist:

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (1)$$

Diese größte Ausbeute wird in einem speziellen Kreisprozeß geliefert, dem von Carnot, in welchem als Umwandlungsmittel der thermischen Energie ein vollkommenes Gas dient. Dieses entnimmt bei gleichbleibender Temperatur der Wärmequelle die Wärme Q_1 und gibt gleichfalls bei gleichbleibender Temperatur die Wärme Q_2 durch Abkühlung ab, wobei die Differenz $Q_1 - Q_2$ sich in Arbeit verwandelt. Man kann jedoch nachweisen, daß jede andere Anordnung, bei der in einem geschlossenen umkehrbaren Kreisprozeß die gleiche Wärmemenge Q_1 bei gleichbleibender Temperatur T_1 entnommen und teilweise an ein Kühlsystem gleichbleibender Temperatur T_2 abgegeben würde, denselben Nutzeffekt haben würde.

Zwei Kreisprozesse C und C' sollen diese Bedingungen erfüllen, dabei aber die Arbeit W und W' leisten. Ist $W > W'$, ferner $W = Q_1 - Q_2$, $W' = Q_1 - Q_2'$, so ist $Q_2 < Q_2'$.

Wendet man den Kreisprozeß C zur Arbeitsleistung an, so bringt man zur gleichen Zeit an die Kältequelle eine Wärmemenge Q_2 , folglich kann man, wenn der Kreisprozeß umgekehrt verläuft, unter Arbeitsaufwand von W der kalten Quelle eine Wärmemenge Q_2 entziehen, um sie der warmen Quelle zurückzuerstatten.

Kreisprozeß C soll direkt, C' umgekehrt verlaufen. Der Endwert des Vorganges wird der sein, daß man eine positive Arbeit $W - W'$ erhält, wobei man der kalten Quelle eine Wärmemenge $Q_2' - Q_2$ entzieht. Wiederholt man dies ununterbrochen, so kann man der Kältequelle eine unbegrenzte Arbeitsmenge entnehmen. Man braucht dann nur über eine beschränkte warme Quelle und zwei Apparate zu verfügen, in denen die Kreisprozesse C und C' verlaufen, um aus einer kalten Quelle von unbegrenzten Dimensionen, etwa dem Ozean, eine unbeschränkte Arbeit zu erhalten, was unmöglich ist (vgl. 428).

Also kann W nicht größer als W' sein; ebenso könnte man nachweisen, daß es nicht kleiner sein kann.

Kennt man den Nutzeffekt des Carnotschen Kreisprozesses, so kennt man damit auch den größten Effekt aller Kreisprozesse, die Wärme bei der Temperatur T_1 aufnehmen, um sie bei der Temperatur T_2 abzugeben. Daraus ergibt sich die hohe Bedeutung der Carnotschen Berechnung über den speziellen Kreisprozeß hinaus, der seinen Namen trägt.

Für jeden irreversiblen Kreisprozeß ist der Nutzeffekt kleiner als

$$\frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Als Spezialfall ergibt sich, daß, wenn $T_2 > T_1$, der Effekt negativ sein muß d. h. ohne Arbeitsaufwand kann der Vorrat an thermischer Energie eines Körpers auf Kosten des Vorrats an thermischer Energie eines anderen Körpers, dessen Temperatur niedriger ist, nicht anwachsen.

Manchmal wird in dieser Form der zweite Hauptsatz der Thermodynamik ausgesprochen.

Gleichung (1) läßt sich auch so schreiben:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \dots \dots \dots (2)$$

Q_2 ist die Wärme, die von der Kältequelle aufgenommen, d. h. die Wärme, die von dem arbeitenden Systeme abgegeben wird. Wenn die vom System aufgenommene Wärme als positiv, die abgegebene als negativ gerechnet wird, so wird die Gleichung:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad \dots \dots \dots (3)$$

Für einen irreversiblen Kreisprozeß ist

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0.$$

430. Wenn man den reversiblen Kreisprozeß zwischen zwei unendlich nahen Temperaturen $T + dT$ und T verlaufen läßt, wird die Differenz $Q_1 - Q_2$ zu dQ und Gleichung (2) gibt

$$dQ = Q \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (4)$$

dQ bedeutet die in Arbeit verwandelte Wärmemenge; also liefert ein umkehrbarer Kreisprozeß, der zwischen der Temperatur T und $T + dT$ verläuft, die Arbeitsmenge

$$dW = Q \frac{dT}{T} \dots \dots \dots (5)$$

Ausbeute eines offenen Prozesses. Gleichung 5 gestattet auch eine Beziehung ausfindig zu machen zwischen der maximalen Arbeit, die eine isotherme Umwandlung $A \rightarrow B$ liefern kann, und der begleitenden Änderung von innerer Energie. Wenn diese Umwandlung in isothermer, reversibler Art verläuft, indem man das System in thermischen Zusammenhang mit einer Wärmequelle von der Temperatur $T + dT$ bringt, so entnimmt es dieser eine Wärmemenge Q und leistet eine äußere Arbeit W . Um zum Anfangszustand A zurückzukommen, muß das System mit einer Wärmequelle der Temperatur T in Berührung gebracht werden, und es muß sich in reversibler Art im umgekehrten Sinn bis zur Temperatur T abkühlen; dann unterliegt es einer Arbeit $W - dW$ und entwickelt die Wärmemenge $Q - dQ$. Die von dem geschlossenen Kreisprozeß, der sich zwischen $T + dT$ und T entwickelt, geleistete Arbeit ist

$$dW = dQ = \frac{dT}{T}$$

Aber die in der Umwandlung $A \rightarrow B$ aufgenommene Wärme kann auch ausgedrückt werden durch

$$Q = (U_B - U_A) + W$$

und

$$U_B - U_A = -q,$$

wobei q die bei der unter gleichbleibendem Volumen stattfindende Reaktion entwickelte Wärme bedeutet. Ersetzt man in (5) Q durch seinen Wert, so wird

$$W = q + \frac{dW}{dT} T \dots \dots \dots (6)$$

$\frac{dW}{dT}$ ist der thermische Koeffizient der Ausbeute der Umwandlung.

Kann man ihn experimentell messen, so gestattet Gleichung 6 eine Berechnung der als Arbeit verwendbaren Energie bei einer isothermischen Umwandlung bei der Temperatur T , wenn man die entwickelte Wärme unter konstanten Volumen kennt.

431. Kann man die Arbeit bestimmen, die von einem offenen, isothermen und reversiblen Vorgang $A \rightarrow B$ auf einem gegebenen Weg geliefert wird, so kennt man damit die geleistete Arbeit in jedem iso-

thermen und reversiblen Vorgang $A \rightarrow B$. Tatsächlich liefern alle isothermen und reversiblen Prozesse $A \rightarrow B$ die gleiche äußere Arbeit.

Angenommen dem wäre nicht so, es gäbe zwei Vorgänge $A \rightarrow B$, nämlich C und C' , und es wären W und W' ihre äußeren Arbeiten und $W > W'$. Geht man von A nach B im Vorgang C , so gewinnt man eine Arbeit $+W$, kehrt man von B nach A zurück, so braucht man eine Arbeit W' . So hat man einen geschlossenen isothermen und reversiblen Kreisprozeß zurückgelegt, einen, der eine positive Arbeit $W - W'$ liefert, was unmöglich ist (vgl. 428). Also muß $W = W'$ sein.

Später wird sich zeigen, daß es zwei Wege zur Bestimmung des Arbeitsmaximums gibt, das eine chemische Umsetzung liefern kann.

432. In dem speziellen Kreisprozeß von Carnot geht der Austausch von thermischer Energie in zwei Vorgängen vor sich, von denen jeder isotherm ist; aber meistens ist es anders; die Temperatur, bei der der thermische Austausch vor sich geht, wechselt fortwährend. Man kann leicht nachweisen, wenn man irgend einen reversiblen Kreisprozeß in eine Unzahl Carnotscher Kreisprozesse zerlegt, die zwischen zwei unendlich nahen Adiabatischen (d. h. ohne Abgabe oder Aufnahme von Wärme) verlaufen, daß, wenn dQ die Wärmezufuhr in einer unendlich kleinen Umwandlung bei der Temperatur T bedeutet, wobei T als Variable angesehen wird, bei geschlossen reversiblen Kreisprozeß zutrifft:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

Für einen irreversiblen Kreisprozeß

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

Diese Ungleichheit ist die allgemeinste analytische Form, die man dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik geben kann.

In dem Integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

wird die aufgenommene Wärme positiv, die entwickelte negativ gerechnet.

Für den allgemeinen Fall ist es nicht möglich, die Ungleichheit

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

für einen geschlossenen irreversiblen Kreisprozeß scharf zu beweisen, aber die Untersuchung der einzelnen Fälle, die die Irreversibilität bestimmen, beweist die Richtigkeit der Annahme. In den irreversiblen Kreisprozessen ist die Summe der positiven Elemente des Integrals kleiner, die Summe der negativen größer als in einem reversiblen Kreisprozeß; wenn also in diesem

$$\int \frac{dQ}{T} = 0,$$

wird man für jenen finden

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

Ein Kreisprozeß ist irreversibel:

1. Wenn die Temperatur des Systems geringer ist als die der Wärmequelle, der es Wärme entnimmt. Wie im Integral nehmen, da T die Temperatur der Wärmequelle bedeutet, die positiven Elemente einen kleineren Wert an als in einem reversiblen Kreisprozeß; also an Stelle von

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

findet man

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

2. Wenn die Temperatur des Kühlers niedriger als die des Systems ist.

Der Nenner der negativen Elemente des Integrals ist kleiner als für das Integral des reversiblen Kreisprozesses, also

$$\int \frac{dQ}{T} < 0$$

3. Wenn die äußere Arbeit kleiner ist als die maximale Arbeit. Das System wird also der Wärmequelle eine Wärmemenge entnehmen, die kleiner ist als die, die sie bei einer reversiblen Umsetzung entziehen würde; die Summe der positiven Elemente des Integrals ist kleiner als die eines reversiblen Kreisprozesses.
4. Wenn an Stelle von positiver Arbeit der Kreislauf negative Arbeit leistet. Diese verwandelt sich in Wärme, die zur Kältequelle fließt; die negativen Elemente des Integrals nehmen also zu.
5. Wenn ein Teil der geleisteten Arbeit in Wärme übergeht. Diese geht ab von der Wärmemenge, die von der Wärmequelle geliefert wird; die Summe der positiven Elemente des Integrals nimmt ab.

Der höchste Wert, den das Integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

für einen geschlossenen Kreislauf also erreichen kann, ist Null, ein praktisch unausführbarer Fall eines reversiblen Kreisprozesses.

433. Der Ausdruck

$$\int_A^A \frac{dQ}{T} = 0$$

lehrt, daß

$$\frac{dQ}{T}$$

ein exaktes Differential einer gewissen Funktion S sein muß, die man als Entropie bezeichnet.

Für einen bestimmten Zustand eines Systems ist also der Wert dieser Funktion unzweideutig bis auf eine Integrationskonstante bestimmt durch die Werte der Variablen, von denen der Zustand des Systems abhängt; die Änderung der Funktion S , wenn ein Körper aus dem Zustand A in den Zustand B übergeht, ist unabhängig von den Wegen, die man zur Umwandlung $A \rightarrow B$ befolgt hat, ob der offene Prozeß $A \rightarrow B$ reversibel ist oder nicht. Da die Variation $S_B - S_A$ in einem offenen reversiblen Kreisprozeß $A \rightarrow B$ gleich ist

$$\int_A^B \frac{dQ}{T},$$

könnte man sie durch Ausrechnung des Integrals bestimmen. Aber um integrieren zu können, müßte man die Funktion $Q = f(T)$ kennen, was für die Mehrzahl der Fälle nicht zutrifft.

434. In einem wirklichen Prozeß $A \rightarrow B$ ist

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

nicht mehr gleich der Variation der Entropie $S_B - S_A$, sondern kleiner. Tatsächlich wird man, wenn man den irreversiblen Prozeß $A \rightarrow B$ durch einen reversiblen Prozeß $B \rightarrow A$ vervollständigt, einen irreversiblen Kreisprozeß bilden, für den

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ'}{T} < 0 \quad (1)$$

Da aber der Vorgang $B \rightarrow A$ reversibel ist, ist

$$\int_B^A \frac{dQ'}{T} = S_A - S_B,$$

und die Ungleichheit (1) wird

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < S_B - S_A,$$

irreversibler Vorgang

oder, indem man mit N eine unbedingt positive Größe bezeichnet

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} + N$$

Diese Gleichung führt zu einigen bemerkenswerten Schlußfolgerungen:

¹⁾ Es muß nachdrücklich bemerkt werden, daß Q in dem irreversiblen Prozeß $A \rightarrow B$ und in dem reversiblen Prozeß, obwohl sie sich in denselben Grenzen entwickeln, einen verschiedenen Wert hat.

1. Ist $dQ = 0$, so ist die Änderung der Entropie positiv. In einem thermisch isolierten System, das sich freiwillig entwickelt, nimmt die Entropie zu. Wenn dem bis jetzt untersuchten System, das die thermische Energie umwandelt, die beiden Quellen einverleibt werden, denen man Wärme entnimmt und zuführt, so erfährt das System bei der Umwandlung eine Zunahme an Entropie. Da es aber nicht möglich ist, die Wärmequelle der wechselnden Umgebung auszuschließen, muß man diese also in das System mit einbegreifen, um ein thermisch isoliertes System zu erhalten, d. h. ein solches, das mit seiner Umgebung keinen thermischen Austausch vornehmen kann. So kommt man Schritt für Schritt zu der logischen Folgerung, ein einziges System des gesamten Weltalls anzunehmen, was Clausius in dem berühmten Satz ausgesprochen hat:

Die Entropie der Welt strebt nach einem Maximum hin.

2. Ist T konstant, so wird das Integral

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ zu } \frac{Q}{T}$$

Ist $Q = 0$, dann wird $S_B - S_A > 0$, d. h. in einem System, das sich bei konstanter Temperatur entwickelt, ohne Wärme zu erhalten, nimmt die Entropie zu.

3. Sind alle dQ positiv, d. h. erwärmt sich das System, so nimmt die Entropie zu.

435. Die Gleichung

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + N = S_B - S_A \dots \dots \dots (1)$$

hat in ihrer allgemeinen Form nur ein beschränktes Interesse für das Studium der chemischen Umsetzungen, da sehr oft das Integral nicht berechnet werden kann. Dem ist nicht mehr so, wenn der Kreislauf $A \rightarrow B$ isotherm wird. Dann kann man integrieren, und der Ausdruck (1) wird

$$Q + NT = (S_B - S_A)T \dots \dots \dots (2)$$

Diese Gleichung muß homogen sein. Q ist eine Energie; $(S_B - S_A)T$ ist das Produkt einer Entropieänderung von

$$\int_A^B \frac{dQ'}{T}$$

mit T , einer Konstanten; das Produkt hat den Wert Q' ; folglich stellt NT auch eine Energieform dar und hat den Wert $Q' - Q$ oder $q - q'$ (q ist die entwickelte Wärme). Diese Differenz ist immer positiv. Ein isothermer offener irreversibler Prozeß entwickelt immer mehr Wärme als ein reversibler Kreisprozeß.

Nun weiß man aber, daß $Q = U_B - U_A + W$ (vgl. 415); W ist die geleistete äußere Arbeit; setzt man in (2) ein, so wird:

$$W = (U_A - TS_A) - (U_B - TS_B) - NT$$

d. h. die bei einer isothermischen Umsetzung geleistete äußere Arbeit ist immer kleiner als die Zunahme der Funktion $U - TS$ mit umgekehrten Vorzeichen versehen; sie wird ihr gleich im Falle eines reversiblen Vorgang.

Dieser liefert nun eine höchste Ausbeute, folglich ist die größte Arbeit, die eine Umwandlung $A \rightarrow B$ liefern kann, bestimmt durch die Variation der Funktion $U - TS$. Diese Funktion, die mit F bezeichnet sei, ist eine der wichtigsten in der Thermodynamik studierten. Sie besitzt verschiedene Namen: Freie Energie nach Helmholtz, Nutzbare Energie nach Maxwell, das innere thermodynamische Potential nach Duhem.

Die Bezeichnung freie oder nutzbare Energie ist leicht verständlich, da die Variation der Funktion F die größte Arbeitsmenge liefert, die ein isothermer Vorgang erzeugen kann. Die kalorimetrische Messung der bei konstanten Volumen entwickelten Wärme führt zur Kenntnis der gesamten Energieänderung, die eine Umsetzung verursacht; die Änderung der freien Energie lehrt die maximale Arbeit, die aus dieser Umsetzung erzielt werden kann.

Es läßt sich übrigens leicht feststellen, daß die Änderung des thermodynamischen Potentials bei konstantem Volumen in einer isothermen Umsetzung gleich ist der maximalen Ausbeute des Prozesses, wie sie früher berechnet wurde (vgl. 430).

Aus dem ersten Hauptsatz ergibt sich nämlich:

$$dW = dQ - dU \text{ oder } \int_A^B dW = \int_A^B dQ - \int_A^B dU$$

Da der Kreisprozeß isotherm, ist T konstant und man kann schreiben:

$$\int_A^B dW = T \int_A^B \frac{dQ}{T} - \int_A^B dU$$

Ist außerdem der Vorgang reversibel, dann ist W maximal (vgl. 427) und

$$\frac{dQ}{T} = dS, \text{ also}$$

$$W = T(S_B - S_A) - (U_B - U_A) = F_A - F_B$$

436. Die Differenzen $S_B - S_A$ und $U_B - U_A$ sind unabhängig von der Entwicklung des Prozesses $A \rightarrow B$, also hängt der Verlust an nutzbarer Energie

$$-\int_A^B dF$$

in einem isothermen reversiblen Vorgang nicht von dem Weg ab, der dazu dient, um vom Zustand A zum Zustand B zu gelangen. Dieser Ausspruch fällt mit dem früheren zusammen: alle reversiblen isothermen Vorgänge $A \rightarrow B$ geben dieselbe Ausbeute. Die nutzbare Energie eines Systems ist also, ebenso wie die innere Energie, eine eindeutige Funktion der Variablen, die den Zustand eines Systems bestimmen.

437. Aus der Gleichung

$$F = U - TS \text{ oder } TS = U - F \dots \dots (1)$$

folgt man, daß die nicht ausnutzbare Energie eines Systems, auch als gebundene Energie C bezeichnet, gleich ist dem Produkt seiner Entropie mit der absoluten Temperatur. Ist dieser Ausdruck sehr klein, dann besitzen U und F dasselbe Vorzeichen und können sogar annähernd zusammenfallen. Dann kann der Verlust an innerer Energie d. h. die bei konstanten Volumen entwickelte Wärme sehr wohl die Einbuße an freier Energie messen: die disponible Arbeit. Bei dem absoluten Nullpunkt ist diese Behauptung absolut richtig, und das Prinzip der maximalen Arbeit würde bei dieser Grenztemperatur allgemein anwendbar (vgl. 139).

Zwischen F , U , T , S und C bestehen ganz interessante Beziehungen, von denen einige aufgeführt seien:

$$C = TS \text{ also} \\ dC = TdS$$

In einem offenen irreversiblen Vorgang ist aber $dQ < TdS$; für einen reversiblen Prozeß wird $dQ = TdS$, also für einen beliebigen Vorgang

$$dQ \leq dC \dots \dots \dots (2)$$

In einem isothermen wirklichen Vorgang dient die aufgenommene Wärme vollständig dazu, den Vorrat von gebundener Energie zu vergrößern, nicht die nutzbare Energie. Die 80 Kalorien, die man einem Kilogramm Eis zum Schmelzen zuführt, sind nicht ohne weiteres in Arbeit umsetzbar.

Wenn man mit ω die Arbeit bezeichnet, die das System durch die Einwirkung der äußeren Kräfte erleidet, so ist es klar, daß $\omega = -W$ also $dW = -d\omega$ ist und die Hauptgleichung

$$dQ = dU + dW \text{ wird } dQ = dU - d\omega \dots \dots (3)$$

Aus (1) leitet sich ab

$$dF = dU - TdS \dots \dots \dots (4)$$

Wenn man (3) und die Ungleichheit (2) miteinander verbindet, so findet man

$$dU - d\omega \leq TdS \dots \dots \dots (5)$$

und aus (4) und (5) kann man entnehmen

$$dF \leq d\omega \dots \dots \dots (6)$$

Folglich dient alle Arbeit, die durch die äußeren Kräfte geleistet wird, dazu, die nutzbare Energie eines Systems bei einer reversiblen

Umsetzung zu vermehren. Bei irreversiblen Vorgängen wird nur ein Teil in freie Energie umgewandelt.

438. Gleichgewichtsbedingungen. Die Gleichung $F_A - F_B - W = NT$ (7), worin NT eine immer positive Größe bedeutet, lehrt, daß, wenn ein System isothermisch aus dem Zustand A in den Zustand B übergeht, die Einbuße an nutzbarer Energie immer größer ist als die geleistete Arbeit; nur im Falle eines reversiblen Kreisprozesses ist sie ihr gleich. Also, wenn Zustand A einen Gleichgewichtszustand bedeutet, und wir das System aus diesem in einen benachbarten Zustand überführen, wird diese Zustandsänderung einer positiven Änderung der Funktion $F_A - F_B - W$ entsprechen. Damit das System den Gleichgewichtszustand verläßt, muß

$$F_A - F_B - W > 0 \dots \dots \dots (8)$$

sein.

Folglich wird die notwendige und genügende Bedingung, daß das System sich im Gleichgewichtszustand erhält, sein

$$F_A - F_B - W \leq 0 \dots \dots \dots (9)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß $F_A - F_B - W$ nur im Fall eines reversiblen Kreisprozesses gleich Null ist, und man weiß (vgl. 426), daß ein derartiger Kreisprozeß eine ununterbrochene Folge von Gleichgewichtszuständen darstellt.

Differenziert wird die Ungleichheit (9) zu

$$-dF - dW \leq 0 \dots \dots \dots (10)$$

Haben die äußeren Kräfte ein Potential, so ist $-dW$ ein exaktes Differential, und das erste Glied der Ungleichheit (10), mit dem entgegengesetzten Vorzeichen bezeichnet, ist das Differential einer Funktion ($F + W$).

Reduzieren sich die äußeren Kräfte zu einem unveränderlichen und konstanten Druck, beispielsweise Atmosphärendruck, so stellt man diese Funktion mit ζ dar, und man bezeichnet es als das totale thermodynamische Potential oder als das thermodynamische Potential unter konstantem Druck.

Man kann der Gleichgewichtsbedingung die Form geben

$$d\zeta \geq 0 \dots \dots \dots (11)$$

wobei die Funktion ζ den Ausdruck $U - TS + pV$ besitzt.

Wird das System unter konstantem Volumen erhalten, so ist die Arbeit der äußeren Kräfte gleich Null, und die Gleichgewichtsbedingung reduziert sich zu

$$dF \geq 0 \dots \dots \dots (12)$$

Die Funktionen ζ und F nehmen bei jeder freiwilligen Umwandlung ab. Tatsächlich schreibt sich die Ungleichheit (8) differenziert wie folgt

$$-dF - dW > 0$$

d. h. $d\zeta < 0$

Geht die Entwicklung unter konstantem Volumen ($d\zeta = dF$) also für diesen Fall in einem freiwilligen Vorgang vor sich, so ist

$$dF < 0$$

Stabiles Gleichgewicht. Es wird definiert durch die Bedingung $d\zeta > 0$ oder $dF > 0$, da jede freiwillige Veränderung des im Gleichgewicht befindlichen Systems einen negativen Wert von $d\zeta$ oder dF bedingt.

Indifferentes Gleichgewicht. Dieser Fall tritt ein, wenn $d\zeta = 0$ oder $dF = 0$ ist. Wenn eine Umwandlung keine Änderung von ζ oder F herbeiführt, so ist das Gleichgewicht ein indifferentes. Dieser Fall, der übrigens praktisch nicht auszuführen ist, wird durch die reversiblen Umsetzungen geliefert (vgl. oben).

Labiles Gleichgewicht. Wenn ζ oder F durch ein Maximum hindurchgehen, dann ist $d\zeta$ oder $dF = 0$, aber jede Änderung des Systems stellt die Bedingung $dF < 0$ oder $d\zeta < 0$. Nun wurde schon früher gefunden, daß das die Bedingung ist, die jede freiwillige isothermische Umwandlung beherrscht. Wenn F oder ζ Maxima erreichen, wird das System bei jeder dem Gleichgewicht zugeführten Änderung sich davon zu entfernen streben. Das Gleichgewicht ist labil.

439. Chemisches Potential und Affinität. Die innere Energie und die Entropie eines Systems sind notwendigerweise Funktionen seiner Zusammensetzung, d. h. der Masse, ausgedrückt durch die Zahl der Moleküle jedes seiner Bestandteile. Ist der Druck konstant, dann sind die anderen unabhängigen Variablen, deren Änderung den Zustand des Systems bestimmen, die Temperatur und das Volumen. Dann wird man schreiben

$$U = f_1(T, V, m_1, m_2, \dots) \dots \dots \dots (1)$$

$$S = f_2(T, V, m_1, m_2, \dots) \dots \dots \dots (2)$$

worin m_1, m_2, \dots die Massen der verschiedenen Bestandteile bedeuten, ausgedrückt in der Zahl der Moleküle. Ist das System homogen, wird es durch ein Gasgemisch oder eine Lösung gebildet, so sind die Funktionen U und S stetige Funktionen. Durch Eliminieren von T zwischen den Gleichungen 1 und 2 erhält man die Beziehung

$$U = \varphi(S, V, m_1, m_2, \dots)$$

Ein System, das sich unter gleichen Temperaturbedingungen befindet aber durch die Masse pm_1, pm_2, \dots dargestellt wird, eine p mal größere innere Energie, Entropie und Volumen haben und der Gleichung Genüge leisten

$$pU = \varphi(pS, pV, pm_1, pm_2, \dots)$$

Daher

$$U = \frac{dU}{dS} S + \frac{dU}{dV} V + \frac{dU}{dm_1} m_1 + \frac{dU}{dm_2} m_2 \dots \dots \dots (3)$$

Der partielle Differentialquotient

$$\frac{dU}{dS}$$

hat den Wert T . Tatsächlich wird bei konstantem Volumen

$$dU = dQ \text{ oder } \frac{dQ}{dS} = T,$$

da für eine reversible Umsetzung

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

ist, und da man wenigstens theoretisch voraussetzen kann, daß die Zunahme der Entropie auf reversiblen Wege erzielt wurde.

Der partielle Differentialquotient

$$\frac{dU}{dV}$$

hat den Wert $-p$, wobei p den äußeren gleichförmigen und konstanten Druck bedeutet. Tatsächlich ist, wenn sich nur das Volumen ändert, die Zunahme der inneren Energie gleich der erlittenen Arbeit, d. h. $= -pdV$, wobei dV den Volumenzuwachs bedeutet.

Die Gleichung 3 kann man so in der Form geben

$$U - TS + pV = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 \dots \dots \dots (4)$$

worin $\mu_1, \mu_2 \dots$ die partiellen Differentialquotienten

$$\frac{dU}{dm_1}, \frac{dU}{dm_2} \dots$$

sind.

Sind Temperatur und Druck unveränderlich, wie vorausgesetzt, so gibt das erste Glied der Gleichung (4) das totale thermodynamische Potential ζ an. Man findet so einen neuen Ausdruck dieser Funktion

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots \dots \dots (5)$$

oder differenziert

$$d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots \dots \dots (6)$$

d. h. wenn die Zahl der Moleküle eines Bestandteils 1 sich um dm ändert, so erfährt das totale thermodynamische Potential eine Änderung $\mu_1 dm_1$. Die Funktionen $\mu_1, \mu_2 \dots$ werden als die molekularen Potentiale oder die chemischen Potentiale der Bestandteile 1, 2, \dots des Systems bezeichnet.

Gibbs hat das chemische Potential wie folgt definiert:

Wenn man einem chemischen System eine unendlich kleine Menge eines Stoffes zusetzt, derartig, daß das System homogen, sein Volumen und seine Entropie unveränderlich bleiben, so ist der Quotient aus der Energiezunahme des Systems durch die Menge der zugefügten Substanz das chemische Potential der Substanz in dem System.

Da die Gleichgewichtsbedingung $d\zeta = 0$ ist, läßt sie sich als Funktion der chemischen Potentiale durch die Gleichung formulieren:

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \dots = \sum \mu dm = 0 \dots \dots (7)$$

Ein im chemischen Gleichgewicht befindliches System muß außerdem der chemischen Gleichung, die die möglichen Umsetzungen angibt, Genüge leisten also

$$\nu_1 \alpha_1 + \nu_2 \alpha_2 + \dots \rightleftharpoons n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots \dots \dots (8)$$

Wenn bei einer chemischen Umsetzung ein Grammolekül der Bestandteile $A_1, A_2 \dots$ um dm zunimmt, so wird die Zunahme für die gesamte Masse eines jeden von ihnen $n_1 dm, n_2 dm \dots$ sein. Die reagierenden Körper $\alpha_1, \alpha_2 \dots$ werden also Verringerungen der molekularen Masse $\nu_1 dm, \nu_2 dm \dots$ erleiden. Wenn man in Gleichung (6) $dm_1, dm_2 \dots$ durch diese Werte ersetzt, so wird sie

$$d\zeta = (n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots - \nu_1 \mu_1' - \nu_2 \mu_2' + \dots) dm \quad (9)$$

und die Gleichgewichtsbedingung (7) wandelt sich um in

$$[n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 + \dots - (\nu_1 \mu_1' + \nu_2 \mu_2' \dots)] dm = 0$$

440. Affinität. Der partielle Differentialquotient

$$\frac{d\zeta}{dm}$$

des Potentials mit dem entgegengesetzten Vorzeichen ist die Kraft, die danach strebt, die Veränderung dm hervorzurufen, im Fall einer chemischen Umsetzung die Reaktion (8) zu verursachen. Diese Kraft ist aber nichts anderes, als was am Anfang dieses Werkes als Affinität bezeichnet wurde. Damals konnte von dieser grundlegenden Ursache chemischer Vorgänge nur eine wenig scharfe Erklärung gegeben werden. Die chemische Affinität, die bei der allgemeinen Reaktion (8) ins Spiel tritt, hat also den Wert

$$\sum \nu \mu' - \sum m \mu$$

d. h. die Differenz zwischen den chemischen Potentialen der reagierenden molekularen Massen, und der Molekularmassen der Reaktionsprodukte. In der gebräuchlichen chemischen Sprache sagt man, daß die Stoffe aufeinander einwirken infolge ihrer Affinität, daß sie ohne gegenseitige Einwirkung sind, wenn keine Affinität vorhanden ist. Thermodynamisch gibt man die Abwesenheit der Affinität analytisch durch die Bedingung wieder

$$\frac{-d\zeta}{dm} = 0$$

Das Vorhandensein der Affinität durch die Ungleichheit

$$\frac{-d\zeta}{dm} > 0 \quad \text{oder} \quad \frac{d\zeta}{dm} < 0$$

Diese beiden Bedingungen fallen offensichtlich zusammen, die erste mit der Bedingung des Gleichgewichts, die zweite mit der, die eine freiwillige Umsetzung bedingt (vgl. 437 und 438).

Da die Gleichung

$$\frac{d\zeta}{dm} = 0 \quad \text{oder} \quad d\zeta = 0$$

von dem Gleichgewichtszustand, in dem keine Umsetzung stattfindet, abgesehen, nur für reversible Umsetzungen zutrifft, so wäre eine chemische, thermodynamisch reversible Reaktion nur möglich, wenn keine Affinität dazwischen käme, um sie zu erzeugen. Folglich liegt

kein Grund vor, sie hervorzurufen; praktisch ist es ebenso unmöglich sie zu erzeugen, als das Ingangsetzen einer Atwoodschen Maschine, bei der beide Gewichte gleich sein würden.

Geht die Umsetzung bei konstantem Volumen vor sich, so wird $d\zeta$ zu dF (vgl. 438). Die Affinität hat in diesem Fall die Größe

$$\frac{-dF}{dm}$$

Sie ist gleich dem Quotienten aus dem Verlust an freier Energie durch die Änderung der Molekularmasse des Reaktionsproduktes.

Ist diese Änderung der Einheit gleich, d. h. entsteht ein Grammolekül des Reaktionsproduktes, so wird der Wert des Quotienten

$$\frac{-dF}{dm}$$

d. h. der Affinität gleich dem Verlust an freier Energie, die die Bildung eines Grammoleküls des Reaktionsproduktes begleitet. Nun ist die Einbuße an freier Energie eine Differenz der beiden Ausdrücke $U - TS$; der erste U ist gleich der Differenz an innerer Energie der Bestandteile U_c und der der Reaktionsprodukte U_r ; S ist ebenso die Differenz $S_c - S_r$ zwischen der Entropie der erzeugenden und der der erzeugten Körper. Die Affinität hat also die Größe

$$(U_c - U_r) - T (S_c - S_r).$$

Nun ist aber $U_c - U_r$ bei konstantem Volumen gleich der Reaktionswärme und ist folglich direkt physikalischen Messungen zugänglich.

In dem Fall, daß die Reaktion zwischen festen oder flüssigen Körpern vor sich geht, ist die Entropieänderung des Systems im allgemeinen unbedeutend. Vernachlässigt man sie, so wird man zu dem Schluß geleitet, daß die Bildungswärme bei konstantem Volumen ein Maß der Affinität abgibt. Aber diese Annahme ist nur annähernd richtig, sie ist es um so mehr, je größer der Wert des Ausdruckes $U_c - U_r$ wird, je mehr exothermisch die Reaktion ist. Bei dem absoluten Nullpunkt wäre sie genau richtig. Da die Affinität die bestimmende Ursache einer Reaktion ist, so ist, je größer der Verlust an innerer Energie bei einer chemischen Umsetzung ist, desto größer das Bestreben, die Umsetzung hervorzurufen. Diese Behauptung ist nichts anderes als der Satz von der maximalen Arbeit, folglich ist er nur dann richtig, wenn in dem Ausdruck $F = U - TS$ der Faktor bei S zu vernachlässigen ist. Ist jedoch U klein, und hat S einen merkbaren Wert, so kann das Vorzeichen von F ebenso das von S wie das von U sein, und man kann den Sinn der Reaktion nicht mehr aus dem Vorzeichen von U ableiten. In diesem Fall muß man also zu der Bestimmung des Verlustes an freier Energie schreiten, um die Affinität zu messen. (Siehe weiter Nernsts Theorem.)

441. Die Bestimmung des chemischen Potentials aufeinander einwirkender Körper und ihrer Umsetzungsprodukte kann augenscheinlich zur Bestimmung der Affinität dienen. Sie führt außerdem zu sehr interessanten Folgerungen hinsichtlich der Theorie der Gleichgewichte.

Bestimmung des chemischen Potentials. Die Lösung dieser Aufgabe mag für den speziellen Fall eines gasförmigen Systems gegeben werden. Das gesamte chemische Potential ist gleich dem gesamten thermodynamischen Potential bei konstantem Druck (vgl. 439) und hat den Wert $U - TS + pV$.

Das Glied U ist gleich der Summe $\sum u$ der inneren Energien der Bestandteile. Nun ist aber die innere Energie jedes der Bestandteile gleich

$$u_0 + cT,$$

wobei u_0 die Energie beim absoluten Nullpunkt und c die spezifische Wärme des Bestandteils bedeutet. c selbst ist eine Funktion der Temperatur.

Die Entropie eines gasförmigen Gemisches ist gleich der Summe der Entropien seiner Bestandteile.

Die Entropie eines Grammoleküls eines vollkommenen Gases, das den Raum V bei der Temperatur T einnimmt, ist

$$s = c_v \ln T + R \ln V + s_0 \dots \dots \dots (2)$$

wobei c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeutet (4,76 bei 273) R die Gaskonstante (2 Kalorien) und s_0 die Integrationskonstante. Verbindet man diese Gleichung mit der Gasformel $pV = RT$, so wird

$$s = c_v \ln T + R \ln \frac{RT}{p} + s_0 \dots \dots \dots (3)$$

Wenn der Bestandteil also mit n Molekülen an N Molekülen des Gemisches teilnimmt, wird seine Entropie sein

$$S = n c_v \ln T + n R \ln \frac{RT}{\pi} + n s_0 \dots \dots \dots (4)$$

wobei $\pi = np$ der von n Molekülen ausgeübte Druck ist. Ist aber P der Gesamtdruck des Gasgemisches, so ist

$$\pi = \frac{Pn}{N},$$

$\frac{n}{N}$ aber ist die Konzentration C . Ersetzt man in (4) π durch PC , so wird

$$S = n c_v \ln T + n R \ln \frac{RT}{PC} + n s_0 \dots \dots \dots (5)$$

Das Produkt PV ist $= NRT$. Also ist das totale thermodynamische Potential des Systems

$$\zeta = \dots \dots \dots (6)$$

$$\sum n u_0 + \sum n c_v T - T \sum n (c_v \ln T + R \ln \frac{T}{P} - R \ln C + R \ln R + s_0) + NRT$$

Setzt man

$$R \ln R + s_0 = k$$

und

$$u_0 + c_v T(1 - \ln T) - RT \ln \frac{T}{P} - kT = A$$

so ist A eine Funktion von P und T, aber unabhängig von n und N. Die Gleichung (6) wird dann

$$\zeta = \sum n A + RT \sum n l C + \sum n RT \quad (7)$$

denn $N = \sum n$.

Leitet man für n ab, so findet man:

$$\frac{d\zeta}{dn} = A + RT + RTlC$$

aber

$$\frac{d\zeta_1}{dn_1} = \mu_1 \quad (\text{v. 439, 6})$$

also

$$\mu_1 = A_1 + RT + RTlC_1$$

oder wenn man $A_1 + RT$ durch B_1 darstellt

$$\mu_1 = B_1 + RTlC_1 \quad (8)$$

wobei B_1 unabhängig von C_1 ist.

Die Gleichgewichtsbedingung des Systems ist (vgl. 439, 9)

$$\sum n \mu = 0$$

Wenn μ die Potentiale der reagierenden Körper und μ' die der Reaktionsprodukte sind

$$\sum \nu \mu' = \sum n \mu$$

Ersetzt man μ und μ' durch ihre Werte, so findet man,

$$\sum \nu B' + RT \sum \nu l C' = \sum n B + RT \sum n l C \quad (9)$$

wobei C die Konzentration der Reaktionsprodukte, C' die der reagierenden Körper bezeichnet. Man kann also die Gleichung 9 schreiben

$$\sum l \frac{C^n}{C'^{\nu}} = \frac{\sum \nu B' - \sum n B}{RT} \quad (10)$$

wobei n und ν durch die chemische Gleichung der Reaktion bestimmt sind. B ist unabhängig von C, es ist eine Funktion von u_0 , also von der Natur der in Umsetzung tretenden Körper, von T und P. Sind T und P unveränderlich, so wird B ausschließlich durch die chemische Natur der zusammentretenden Körper bestimmt, ist also eine Konstante. Man kann also das zweite Glied der Gleichung durch lK ausdrücken, und der Ausdruck (10) nimmt dann die Form an

$$\sum l \frac{C^n}{C'^{\nu}} = lK \quad \text{oder} \quad \frac{C_1^{n_1} \cdot C_2^{n_2} \cdot C_3^{n_3} \cdot . . .}{C_1'^{\nu_1} \cdot C_2'^{\nu_2} \cdot C_3'^{\nu_3} \cdot . . .} = K$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als der Ausdruck des Massengesetzes, das schon früher auf Grundlage kinetischer Erwägungen (vgl. 133) ausgesprochen wurde.

Die Thermodynamik liefert also einen strengen Beweis des Gesetzes, einen Beweis, der von jeder Hypothese über die Bewegung der Moleküle und die Wahrscheinlichkeit ihrer Begegnung unabhängig ist. Der Beweis wurde für den Fall eines gasförmigen Systems geliefert,

man kann ihn auch auf verdünnte Lösungen erstrecken, auf die die Gasgesetze anwendbar sind, und sogar auf heterogene Systeme.

442. Ein heterogenes System besteht aus einer Aneinanderlagerung homogener Systeme, d. h. solcher, die auf mechanischem Wege nicht zerlegt werden können, und die man als Phasen des Systems bezeichnet. Ein gasförmiges System enthält stets nur eine Phase, wie auch immer die Zahl seiner Bestandteile sein mag. Ein flüssiges System kann eine oder mehrere Phasen bilden, je nachdem die Flüssigkeiten mischbar sind oder nicht. Ein festes System umgreift ebensoviele Phasen wie Bestandteile, außer wenn es sich um feste Lösungen handelt (vgl. 377).

Ein heterogenes System enthält immer eine gasförmige Phase, in der alle Bestandteile des Systems vorkommen (vgl. 109). Ebenso, wenn das System eine oder mehrere flüssige Phasen gestattet, enthält jede dieser alle Bestandteile des Systems, da kein Körper absolut unlöslich ist. Jede der festen Phasen enthält ebenso alle Bestandteile des Systems. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß feste Bestandteile sich ineinander auflösen können. So schwach diese Löslichkeit auch sein mag, nie ist sie wenigstens theoretisch gleich Null, und man kann die Gasgesetze auch auf feste Lösungen anwenden.

In einem heterogenen System besteht also jede Phase aus der Gesamtheit ihrer Bestandteile. In jeder ist das molekulare Potential der Bestandteile durch einen Ausdruck der Form (8) gegeben und die Gleichgewichtsbedingung einer dieser Phasen ist gleichfalls

$$\sum n\mu = 0$$

Weiter, damit die verschiedenen Phasen nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können, muß das molekulare Potential ihrer Bestandteile in allen Phasen das gleiche sein.

Angenommen, es sei tatsächlich ein System zweier Phasen 1 und 2 im Gleichgewicht, wobei m_1 und m_2 die Molekularmassen eines der Bestandteile in beiden Phasen bedeutet. Wenn eine Menge dm_1 dieses Bestandteils aus der Phase 1 in die Phase 2 übergeht, muß das thermodynamische Potential des Systems konstant bleiben, damit das System im Gleichgewicht bleiben kann also $d\zeta = 0$ sein. Nun ist aber $d\zeta = d\zeta' + d\zeta''$, wobei ζ' und ζ'' die thermodynamischen Potentiale der beiden Phasen bedeuten.

Aber

$$d\zeta' = -\mu_1 dm_1 \quad \text{und} \quad d\zeta'' = \mu_1' dm_1$$

Die Gleichgewichtsbedingung wird also

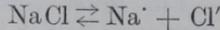
$$(\mu_1' - \mu_1)dm_1 = 0, \quad \text{daher} \quad \mu_1 = \mu_1'$$

Als konkretes Beispiel kann man ein System wählen, in dem eine Kochsalzlösung sich im Gleichgewicht mit einer gewissen Menge festen Salzes befindet, wobei die Lösung übrigens noch andere Bestandteile als das Salz enthalten kann. Wenn eine Salzmenge dm sich in festem Zustande abscheidet, so erfährt die feste Phase eine Zunahme an Salz dm , während in der flüssigen Phase sich natürlich die Salzmenge um dm vermindert.

Das Gleichgewicht zwischen den beiden Phasen erfordert, daß das molekulare Potential des aufgelösten Salzes gleich sei dem des festen Salzes.

Man kann nun dagegen einwenden, daß das Salz sich im Wasser teilweise in Form von NaCl-Molekülen, teilweise von Ionen vorfindet, und die Frage aufwerfen, ob es sich um das Potential der nicht dissoziierten Moleküle oder das Potential der Ionen handelt.

Für eine gegebene Temperatur und Konzentration ist das Gleichgewicht der Ionisation



vollständig bestimmt durch die Konzentration der drei Bestandteile NaCl, Na⁺ und Cl⁻. Die Gleichgewichtsbedingung fordert aber, daß die molekularen Potentiale von NaCl und von seinen Dissoziationsprodukten gleich seien

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \quad \dots \quad (1)$$

Andererseits ist es klar, daß das molekulare Potential eines Moleküls gelösten Chlornatriums gleich ist der Summe der Potentiale der Ionen Na⁺ und Cl⁻, deren Zahl α ist (Ionisationskoeffizient), und des nicht ionisierten Chlornatriums mit $(1 - \alpha)$ Molekülen. Das molekulare Potential von NaCl ist also

$$\mu_{\text{NaCl}} = \alpha \mu_{\text{Na}^+} + \alpha \mu_{\text{Cl}^-} + (1 - \alpha) \mu_{\text{NaCl}} \text{ nicht dissoziiert}$$

Aber nach (1) ist

$$\alpha \mu_{\text{NaCl}} = \alpha \mu_{\text{Na}^+} + \alpha \mu_{\text{Cl}^-}$$

daher

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{NaCl}} \text{ nicht dissoziiert}$$

Das molekulare Potential des gesamten Salzes ist gleich dem molekularen Potential der Moleküle, die alle im neutralen Zustand angenommen werden. Es ist auch gleich dem Potential der Moleküle, die alle als ionisiert vorausgesetzt werden.

$$\mu_{(\text{NaCl})} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} \text{ nicht dissoziiert}$$

Für die Überlegungen, für die die molekularen Potentiale dissoziierbarer Verbindungen in Betracht kommen, ist es aber gleichgültig, ob alle Moleküle dissoziiert oder unverändert sind. Man kann nach Belieben in die Rechnungen die Molekularpotentiale nicht dissoziierter Moleküle oder die Summe der Molekularpotentiale der Dissoziationsprodukte einführen.

443. Berechnung der Ausbeute eines offenen isothermen Prozesses. Die Kenntnis des Wertes des molekularen Potentials gestattet eine Berechnung der maximalen Ausbeute einer isothermen Reaktion. Diese Ausbeute ist gleich dem Verlust an freier Energie, d. h. der Differenz der freien Energie F_A der reagierenden Körper und derjenigen F_B der Reaktionsprodukte. Nun ist aber:

$$F_A = \sum \nu \mu' \text{ und } F_B = \sum \nu \mu \text{ (v. 439)}$$

wenn man unter konstantem Volumen arbeitet. Ersetzt man $\sum \nu \mu'$ und $\sum n \mu$ durch ihre Werte nach 439, 8, so ist

$$F_A - F_B = \sum \nu B' - \sum n B + RT \sum 1 C'^{\nu} - RT \sum 1 C^n$$

Aber

$$\sum \nu B' - \sum n B = RT \ln K \quad (\text{v. 441, 10})$$

Daher

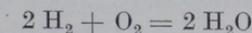
$$F_A - F_B = RT \ln K + RT \sum 1 \frac{C'^{\nu}}{C^n} \quad \dots \quad (1)$$

Sind die Konzentrationen der Bestandteile eines Systems gegeben, so gestattet die Kenntnis der Gleichgewichtskonstanten eine Bestimmung der größtmöglichen Arbeitsmenge, die man durch die chemische isothermische Umwandlung, die in diesem System ihren Sitz hat, erhalten kann. Wenn in dieser Formel die Konzentrationen der reagierenden Körper und der Umsetzungsprodukte unveränderlich bleiben, was man durch Ausführung einer begrenzten Umsetzung in einem System von unbegrenzter (oder sehr großer) Masse erreichen kann, so wird der Ausdruck $RT \sum n \ln C$ konstant. Man kann also allen daran beteiligten Körpern die Konzentration 1 geben. Und Ausdruck (1) wird

$$F_A - F_B = RT \ln K$$

So nimmt der Wert der Gleichgewichtskonstanten eine sehr interessante Bedeutung an. Sein natürlicher Logarithmus stellt den Quotienten aus der nutzbaren Energie einer chemischen Reaktion, die bei gleichbleibenden Volumen vor sich geht, durch das Doppelte der absoluten Temperatur ($R = 2$ Kalorien) dar, wenn die zur Wirkung gebrachten Mengen sich unter einer Konzentration finden, die gleich der Einheit ist (Konzentration, die während der Dauer der Reaktion erhalten bleibt), und wenn das Reaktionsprodukt die Konzentration 1 nach der Umformung besitzt. Sind die Konzentrationen der in Reaktion tretenden Körper und der Reaktionsprodukte nicht gleich der Einheit, dann ist die nutzbare Energie gleich der algebraischen Summe von $RT \ln K$ und der Arbeit, die verbraucht wurde, um die Bestandteile vor und nach der Reaktion auf die Konzentration 1 zu bringen.

444. Man kann die vorstehenden Überlegungen auf eine Bestimmung des Maximums von Arbeit anwenden, die bei der konstanten Temperatur von 17° , oder 290° absolut, die chemische Umsetzung



liefern kann, wenn sie zwischen Wasserstoff und Sauerstoff vor sich geht, die sich beide unter Atmosphärendruck befinden, wobei das Wasser im Zustand gesättigten Dampfes zurückbleibt. Unter diesen Bedingungen haben Wasserstoff und Sauerstoff eine Konzentration $\frac{1}{23,81}$, denn bei $+ 290^\circ$ und Atmosphärendruck nimmt ein Gramm-molekül des Gases ein Volumen von 23810 ccm ein. Wenn das Wasser

als gesättigter Dampf bliebe, so wäre, da seine Tension bei 290^0 $1,91 \times 10^{-2}$ Atmosphären beträgt, seine Konzentration

$$\frac{1,91 \times 10^{-2}}{23,81}$$

Zwei Moleküle Wasserstoff und ein Molekül Sauerstoff geben zwei Moleküle Wasserdampf; der Verlust an freier Energie $F = F_A - F_B$ würde also sein

$$F = RT \left(1 - \frac{C_{H_2}^2 \times C_{O_2}}{C_{H_2O}^2} + 1K \right)$$

wenn die Reaktion ohne Volumenänderung vor sich ginge. Aber 3 Moleküle Gas geben 2 Moleküle Wasserdampf, es wird also eine Arbeit RT erlitten, die dazu dient, die freie Energie zu vergrößern. Der Verlust an freier Energie wird also sein

$$\varphi = RT \left(1 - \frac{C_{H_2}^2 \times C_{O_2}}{C_{H_2O}^2} + 1K \right) - RT$$

wenn das Wasser in Dampfzustand zurückbleibt. Ersetzt man die Konzentration durch ihre Werte, so wird

$$\varphi = RT (-3 \ln 23,81 - 2 \ln 1,91 \times 10^{-2} + 2 \ln 23,81) + RT \ln K - RT$$

$$\varphi = RT (-\ln 23,81 - 2 \ln 1,91 \times 10^{-2} + \ln K) - RT \quad (1)$$

und

$$F_A - F_B = RT (-\ln 23,81 - 2 \ln 1,91 \times 10^{-2} + \ln K) \quad (2)$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist durch die Gleichung gegeben

$$K C_{H_2}^2 \times C_{O_2} = C_{H_2O}^2$$

Die experimentelle Untersuchung der Dissoziation des Wassers gestattete die Bestimmung dieses Wertes. Er ist natürlich das Umgekehrte der Dissoziationskonstanten des Wassers

$$k = \frac{C_{H_2}^2 \times C_{O_2}}{C_{H_2O}^2}$$

Man hat festgestellt, daß bei der Temperatur von 17^0 der Wert von $k = 5,7 \times 10^{-78}$ ist, also $K = 1,76 \times 10^{77}$. Ersetzt man K durch seinen Wert in (3) und nimmt an Stelle der natürlichen Logarithmen die Briggschen, so findet man

$$F_A - F_B = 2,302 \times 1,985 \times 290 \times 77 \log 1,76$$

$$- 2,302 \times 1,985 \times 290 (\log 23,81 + 2 \log 1,91 - 4) = 107077 \text{ Kal.}$$

oder für ein Grammolekül Wasser 53 538 Kalorien. Die größte äußere Arbeit, die die Bildung eines Moleküls Wasser aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff, die sich beide unter Atmosphärendruck befinden, bei einer isothermen und in reversibler Art unter gewöhnlicher Temperatur verlaufenden Reaktion liefern kann, ist also 53 538 Kalorien. Die Bildungswärme eines Moleküles Wasser bei konstantem Volumen beträgt 68 400 Kalorien, 57 700 Kalorien, wenn das Wasser dampfförmig bleibt.

Der Verlust an innerer Energie ist also wesentlich höher, als der Verlust an freier Energie, und man erkennt deutlich, welchen Fehlern man sich aussetzt, wenn man aus der bei einer Reaktion entwickelten Wärme die Arbeitsmenge ableiten will, die diese liefern kann. Durch Überlegungen gleicher Art hat man berechnet, daß die Ausbeute der Verbrennung von Kohle bei einer Temperatur von 1000° 75757 Kalorien beträgt. Sie würde 92650 Kalorien erreichen, wenn die Verbrennung bei 17° vor sich gehen würde. Da die Verbrennungswärme 97500 Kalorien beträgt, so würde die Ausbeute bei 17° 95% betragen.

445. Verschiebung des Gleichgewichtes mit der Temperatur. Formel von Le Chatelier. Die Beziehung zwischen Konzentrationen der vorhandenen Körper, der Gleichgewichtskonstanten und der nutzbaren Energie gestattet die Formel Le Chatelier-van't Hoff nachzuweisen (vgl. 138). Die durch eine chemische Umsetzung gelieferte maximale Arbeit wird durch die beiden Beziehungen gegeben:

$$W = F_A - F_B = RT \sum 1C + RT 1K \quad \dots \quad (I)$$

$$W = Q - U \quad (\text{v. 412}) \quad \dots \quad (II)$$

Aber

$$\frac{dW}{dT} = \frac{Q}{T} \quad (\text{v. 430, 5})$$

Differenziert man die erste Gleichung und ersetzt dW durch den so gefundenen Wert, so wird

$$\frac{dW}{dT} = \frac{Q}{T} = R \sum 1C + R 1K + RT d 1K$$

Ersetzt man Q durch U + W, so findet man

$$U + W = RT \sum 1C + RT 1K + RT^2 \frac{d 1K}{dT}$$

Aber

$$W = RT 1K + RT \sum 1C$$

daher

$$U = RT^2 \frac{d 1K}{dT}$$

Der Gewinn an innerer Energie ist gleich $-q$, wobei q die bei der Reaktion bei konstanten Volumen entwickelte Wärme bedeutet. Folglich

$$\frac{d 1K}{dT} = \frac{-q}{RT^2} \quad \dots \quad (1)$$

Manchmal schreibt man diese Formel wie folgt:

$$\int -\frac{q dt}{RT^2} = \lg k + \text{Konstante}$$

oder

$$\sum 1 \frac{C^n}{C^v} + \int \frac{q dt}{RT^2} = \text{Konstante}$$

446. Einige Schlußfolgerungen, die man aus dieser wichtigen Beziehung ziehen kann, wurden schon früher (vgl. 138) angegeben. Ist

$q = 0$, dann ist K eine Konstante d. h. das Gleichgewicht ändert sich nicht bei einer Änderung der Temperatur. Derartige Fälle trifft man in der organischen Chemie, vor allem bei der Veresterung von Alkoholen durch Säuren und bei der Zerlegung razemischer Systeme.

Die Gleichung (1) ist nur soweit integrierbar, als man die Beziehung $q = f(t)$ kennt. Diese besitzt die Form (vgl. 420)

$$dq = (\Sigma c - \Sigma c') dt \quad (2)$$

worin c und c' die spezifischen Wärmen der in Umsetzung tretenden Körper und der Reaktionsprodukte bedeuten. Ist $\Sigma c = \Sigma c'$, so ist q unabhängig von T und der integrierte Ausdruck wird ($R = 2$ Kalorien).

$$1 K = \frac{q}{2T} + \text{Konstante} \quad (3)$$

Aber die Bedingung $\Sigma c - \Sigma c' = 0$ wird selten (vgl. 420) erfüllt. Die spezifischen Wärmen sind Funktionen von T in der Form

$$c = c_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots \quad (4)$$

Kennt man die Koeffizienten α und β (die weiteren Glieder der Reihe können infolge der Kleinheit ihrer Koeffizienten vernachlässigt werden) für die verschiedenen Körper, die an der Reaktion teilnehmen, so kann man ebensogut Gleichung (1) integrieren.

Gleichung (3) in Form eines bestimmten Integrals wird die Form annehmen

$$1 K_2 - 1 K_1 = \frac{f(T_2)}{2 T_2} - \frac{f(T_1)}{2 T_1} \quad (5)$$

Wenn einer der Werte von K , beispielsweise K_2 , durch Messung der Konzentrationen der Bestandteile des im Gleichgewicht befindlichen Systems experimentell bestimmt werden kann, so wird Gleichung (5) eine Berechnung der Konstanten K_1 für Temperaturen gestatten, bei denen einige der Konzentrationen so klein sind, daß sie sich unserer Bestimmung entziehen. Beispielsweise ist es klar, daß, wenn der Quotient

$$\frac{C_{H_2}^2 \cdot C_{O_2}}{C_{H_2O}^2}$$

den Wert $5,7 \times 10^{-78}$ hat (vgl. 444), kein experimentelles Verfahren die Messung der Konzentrationen des freien Wasserstoffs und Sauerstoffs im Wasserdampf bei gewöhnlicher Temperatur (bei $+ 290$ absoluten Graden) gestattet. Der Wert der Dissoziationskonstanten ist aus der experimentellen Bestimmung dieser Gleichgewichtskonstanten bei der absoluten Temperatur von 1566° und der Kenntnis der Funktion $q = f(t)$ für den Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf abgeleitet worden.

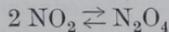
Die fundamentale Gleichung (1) ist noch integrierbar, wenn man sich auf ein genügend kleines Temperaturintervall beschränkt; der Ausdruck $\Sigma c - \Sigma c'$ der Gleichung (2) nimmt dann oft genug einen so kleinen Wert an, daß man q als unabhängig von T ansehen

kann. Für zwei nahe aneinanderliegende Temperaturen T_1 und T_2 hat man

$$1 \frac{K_1}{K_2} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots \dots \dots (6)$$

Man sieht daraus, daß die integrierte Gleichung die Ableitung einer der Gleichgewichtskonstanten aus der Kenntnis der anderen und der Reaktionswärme gestattet. Umgekehrt jedoch, wenn der Versuch die Bestimmung von K_1 und K_2 gestattet, findet man in Gleichung (6) ein Mittel, die bei einer Umsetzung entwickelte Wärme zu berechnen, wenn die Reaktion einer kalorimetrischen Messung nicht zugänglich ist.

447. Die folgende Rechnung zeigt, wie weit dieses Verfahren genaue Resultate liefern kann. Zu gleicher Zeit gibt es die Gelegenheit, den Fall der Bestimmung einer Gleichgewichtskonstanten der Dissoziation zu studieren. Es soll die Bildungswärme des Stickstoffdioxids N_2O_4 aus zwei Molekülen NO_2 bestimmt werden. Die Reaktion



ist an die Gleichgewichtsbedingung geknüpft

$$C_{N_2O_4}^2 = K C_{NO_2}^4$$

für die

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V} \text{ (v. 182) } \dots \dots \dots (1)$$

Wenn das Gas die Räume V_1 und V_2 bei den Temperaturen T_1 und T_2 einnimmt, wobei α_1 und α_2 die Dissoziationskoeffizienten für diese beiden Punkte der Thermometerskala sind, so wird Gleichung (6) zu

$$1 \frac{\alpha_2^2}{(1 - \alpha_2)V_2} - 1 \frac{\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)V_1} = \frac{q}{2} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \dots \dots (2)$$

Nun kann man α aus der Dichte des Gemisches bei den entsprechenden Temperaturen ableiten. Wäre das Tetroxyd nicht dissoziiert, so würde seine Dichte 3,18 sein. Da die Zahl der Moleküle im Verhältnis von 1 zu $2\alpha + (1 - \alpha) = 1 + \alpha$ zugenommen hat, so wird die Dichte sein

$$d = \frac{3,18}{1 + \alpha}$$

daher

$$\alpha_1 = \frac{3,18 - d_1}{d_1} \quad \alpha_2 = \frac{3,18 - d_2}{d_2}$$

Bei $26,7^\circ$, d. h. bei $299,7^\circ$ der absoluten Temperatur, ist $d_1 = 2,65$, daher $\alpha_1 = 0,0196$. Bei $111,3^\circ$ oder $384,3^\circ$ absolut ist $d_2 = 1,65$, also $\alpha_2 = 0,9267$. Um K zu kennen, muß man V_1 und V_2 berechnen. Wenn das Molekül N_2O_4 nicht dissoziiert wäre, würde es einen Raum von

$$\frac{22,23 \times T}{273} = 0,0815 T \text{ Liter}$$

unter Atmosphärendruck einnehmen. Da es sich aber dissoziiert, so wird sein Volumen durch das Verhältnis gegeben

$$\frac{V}{0,0815T_1} = \frac{3,18}{d_1} = 1,2 \quad \text{und} \quad \frac{V_2}{0,0815T_2} = \frac{3,18}{d_2} = 1,915$$

Indem man die Werte für V in Gleichung (1) einführt, findet man

$$K_1 = \frac{0,1996^2}{0,8004 \times 0,0815 \times 299,7 \times 1,2} = 0,001693$$

$$K_2 = \frac{0,9267^2}{0,0733 \times 0,815 \times 1,915 \times 384,3} = 0,1948$$

Ersetzt man K_1 und K_2 durch diese Werte in Gleichung (2), so erhält man

$$U = 12740$$

oder, wenn man als Grundlage des Atomgewichtes $O = 16$ ansetzt, $U = 12900$. Auf einem direkten Wege hat man $U = 12500$ gefunden; die Übereinstimmung ist also befriedigend, wenn man daran denkt, daß die Integration für ein Temperaturintervall vorgenommen ist, das beinahe 100° umfaßt.

448. Diese indirekte Bestimmungsmethode der Bildungswärmen ist besonders leicht anwendbar auf Körper, die sich in gasförmige Verbindungen zersetzen, weil man dann die immer schwierigen Messungen der Konzentration durch eine Messung des Druckes ersetzen kann. V soll das von einem Gassystem eingenommene Volumen bedeuten, das $n_1, n_2, n_3 \dots \nu_1, \nu_2 \dots$ Moleküle jedes der Bestandteile enthält. Der durch n_1 Moleküle ausgeübte Druck p_1 genügt der Bedingung

$$p_1 V = n_1 R T \dots \dots \dots (1)$$

Aber $\frac{n_1}{V}$ ist die Konzentration C_1 , daher ist

$$V = \frac{n_1}{C_1}$$

Setzt man dies in (1) ein, so findet man

$$C_1 = \frac{p_1}{RT}$$

Ist P der Gesamtdruck des Gasgemisches, das $N = n_1 + n_2 \dots + \nu_1 + \nu_2 \dots$ Moleküle umfaßt, so ist es klar, daß die partiellen Drucke jedes Bestandteiles sein werden

$$p_1 = \frac{n_1}{N} P, \quad p_2 = \frac{n_2}{N} P \text{ usw.}$$

Die Konzentration eines Bestandteiles wird dann die allgemeine Formel haben

$$C = \frac{n P}{N R T}$$

Ersetzt man sie in dem Ausdruck, der den Wert von K liefert, durch diesen Wert, so erhält man K als Funktion von P und T

$$K = \frac{n_1^{n_1} \cdot n_2^{n_2} \dots P^{n_1 + n_2 \dots - (\nu_1 + \nu_2 + \dots)}}{(NRT)^{n_1 + n_2 \dots - (\nu_1 + \nu_2)} \times \nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2}} \dots \dots (3)$$

Der Faktor

$$\frac{n_1^{n_1} \cdot n_2^{n_2} \dots}{\nu_1^{\nu_1} \cdot \nu_2^{\nu_2} (NR)^{n_1 + n_2 \dots - (\nu_1 + \nu_2)} \dots}$$

ist konstant.

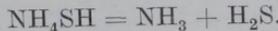
Setzt man diesen Wert von K in das bestimmte Integral (6) (vgl. 445) ein, so wird er

$$l K_1 - l K_2 = \frac{q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

oder

$$q = R [n_1 + n_2 \dots - (\nu_1 + \nu_2 \dots)] \left(l \frac{P_1}{P_2} - l \frac{T_1}{T_2} \right) \cdot \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

Man kann diese Formel z. B. auf die Bestimmung der Bildungswärme von Ammoniummonosulfid anwenden. Die Dissoziation dieses Salzes geht nach der Formel vor sich



In diesem Fall wird $\nu = 0$, da das Ammoniummonosulfid fest ist, $n_1 = n_2 = 1$. Formel (4) wird dann

$$q = 2R \left(l \frac{P_1}{P_2} - l \frac{T_1}{T_2} \right) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

Bei $T_1 = 282,5^{\circ}$ $P_1 = 175$ mm

$T_2 = 298,1^{\circ}$ $P_2 = 501$ mm

findet man $q = -21410$ Kalorien.

q bedeutet hier die Dissoziationswärme, d. h. die Bildungswärme mit umgekehrten Vorzeichen. Die direkte kalorimetrische Bestimmung gibt $q = 21640$ Kalorien.

449. Das Nernstsche Theorem. Der geringe Unterschied, der zwischen dem Verlust an innerer und an freier Energie bei Reaktionen beobachtet wurde, die in kondensierten Systemen vor sich gehen, d. h. in solchen, deren Bestandteile feste Körper oder reine Flüssigkeiten (mit Ausnahme von Auflösungen) sind, ein Unterschied, der um so geringer ist je niedriger die Temperatur, bei der die Umsetzungen vor sich gehen und der bei dem absoluten Nullpunkt gleich Null wird, hat Nernst zu der Schlußfolgerung geführt, daß

$$\lim. \frac{dF}{dT} = \lim. \frac{dU}{dT} \dots \dots \dots (1)$$

wobei T nach 0 hinstrebt.

Die Kurven, die die Änderungen der freien und inneren Energie darstellen, die bei einer Reaktion entbunden wird, schneiden sich bei dem absoluten Nullpunkt und streben asymptotisch nach diesem Schnittpunkt hin.

Nimmt man diese Annahme als richtig an, so hat Nernst eine Beziehung abgeleitet, die den Verlust $F = F_A - F_B$ aus den kalorimetrischen Daten zu bestimmen gestattet.

Man weiß, daß

$$\frac{U_{T_1} - U_0}{T_1} = \Sigma c_1 - \Sigma c_2$$

ist (vgl. 420), wobei U_0 die Änderung der inneren Energie bei dem absoluten Nullpunkt bedeutet. Sieht man U und T als Variablen an, so wird

$$U = U_0 + T(\Sigma c_2 - \Sigma c_1)$$

Nun hat (vgl. 445 Gleichung 4) c die Form

$$c = c_0 + \alpha T + \beta T^2$$

Ersetzt man $\Sigma c_2 - \Sigma c_1$ durch C , so wird daraus

$$U = U_0 + C_0 T + \alpha T^2 + \beta T^3 \dots \dots \dots (2)$$

Vereinigt man diese Gleichung mit der bekannten Beziehung

$$F = U + \frac{dF}{dT} T \dots \dots \dots (3)$$

und differenziert man, so wird

$$dF = C_0 dT + 2\alpha T dT + 3\beta T^2 dT + d\left(\frac{dF}{dT}\right) T + dT \frac{dF}{dT} \quad (4)$$

und daraus

$$d\left(\frac{dF}{dT}\right) = -C_0 \frac{dT}{T} - 2\alpha dT - 3\beta T \alpha T$$

Die Integration gibt

$$\frac{dF}{dT} = -C_0 \ln T - 2\alpha T - \frac{3}{2} \beta T^2 + i \dots \dots \dots (5)$$

wobei i eine Integrationskonstante bedeutet.

Setzt man in 3 ein, so wird

$$F = U_0 + A T - \alpha T^2 - \frac{1}{2} \beta T^3 - C T \ln T \dots \dots \dots (6)$$

wenn man für A $C_0 + i$ setzt.

Andererseits findet man durch Differenzierung von Gleichung 2

$$\frac{dU}{dT} = C_0 + 2\alpha T + 3\beta T^2$$

Bei dem Grenzwert für $T = 0$ ergibt sich aus (1)

$$\frac{dU}{dT} = C_0 = \frac{dF}{dT} = + C_0 \infty + i \dots \dots \dots (7)$$

Diesen Beziehungen kann nur Genüge geleistet werden, wenn

$$C_0 = 0 \text{ und } i = 0. \quad (8)$$

Daraus folgt, daß

$$U = U_0 + \alpha T^2 + \beta T^3 \quad (9)$$

$$F = U_0 - \alpha T^2 - \frac{\beta}{2} T^3 \quad (10)$$

Man weiß, daß $U = q$ (vgl. 415). α und β können durch Messung der spezifischen Wärme der Bestandteile bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Folglich ist auch U_0 bekannt, und der Wert von F , d. h. der Verlust an freier Energie kann so mit Hilfe dieser rein thermischen Werte berechnet werden. Einige experimentelle Bestimmungen haben für F Werte ergeben, die in sehr guter Übereinstimmung stehen mit denen, die man mit dem in § 442 beschriebenen Verfahren erhalten hat.

Aus Gleichung 8 ergibt sich der Schluß

$$C_0 = 0,$$

d. h. die spezifische Wärme fester Körper strebt nach Null hin, in dem Maße wie dies die Temperatur tut. Auch diese Schlußfolgerung konnte experimentell bestätigt werden.