

I

Entropy and Irreversibility

Max Planck on Entropy and Irreversibility

Werner Ebeling

“Entropy” is the central term in the scientific work of Max Planck. This may come as a surprise, since the public knows Max Planck best as the “father of quantum theory.” Its central term h , the elementary quantum of action, is well known as Planck’s constant. But the term “entropy” was decidedly more relevant to Planck. Today, the term “entropy” plays a central role in modern science. Its significance reaches from physics, probability theory, and information theory, through computer science and economics, to psychology, to give just a few examples [4–10, 36].

But what does “entropy” mean? In Roger Penrose’s guide to the laws of the universe, we find: “Entropy is a measure of the ‘randomness’ in the system” [21, p. 690]. Wikipedia gives another definition: “In physics, entropy, symbolized by S , from the Greek $\mu\epsilonτατροπή$ (*metatropi*) meaning ‘transformation,’ is a measure of the unavailability of a system’s energy to do work.” But there are still some other ways to define entropy. Today, many publications deal specifically with the definition of entropy, and there is even a specialized journal entitled *Entropy*. On the internet one may follow an ongoing and never-ending discussion about what entropy really is. Entropy is something with a “Janus head.” One may look at it from many angles and it always appears in a different light. However, at the time when Planck was searching for his own field in science, the term “entropy,” first coined in 1865 by Rudolf Clausius [3], was still very young.

Why did Max Planck decide early on to concentrate on thermodynamics and entropy? His motivation can be traced back to his education and in part to his very specific philosophical views [11]. At the grammar school he attended, the pupil Max was deeply influenced by his mathematics teacher, Hermann Müller, “a past master at the art of making his pupils visualize and understand the meaning of the laws of physics” [30, p. 14] and who may be at least partially responsible for Planck’s interest in “investigating the harmony that reigns between the strictness of mathematics and the multitude of natural laws” [11, p. 10]. Indeed, Max was deeply motivated, as he said in a letter to his friend Carl Runge: “I have

rather worked steadily from an inner compulsion” [11, p. 10]. We see that his strong character, mentioned by many of his friends, was formed at a rather early stage of his life. In later years, Planck expressed his conviction by saying that “the search for the absolute” was “the loftiest goal of all scientific activity” [10, p. 20].

His professor and PhD adviser at the University of Munich, Philipp von Jolly, did not fully support Planck’s intentions – he even counseled against an academic career in theoretical physics. But Planck nevertheless chose a thermodynamic problem as the subject of his dissertation. The young scientist was fascinated by this new branch of physics, “thermodynamics,” since he had the impression that this way of thinking, and in particular the problems around entropy, lay close to his own interests and intentions.

Thermodynamics was created essentially during the first half of the 19th century and has its roots in the development of the theory of heat [1, 19]. Major pioneers of this development were Rudolf Clausius, Hermann Helmholtz, James Prescott Joule, Julius Robert Mayer, and William Thomson (Lord Kelvin), based on the earlier work of Sadi Carnot, Benoit-Pierre-Émile Clapeyron and others. Thermodynamics was based on two laws of nature, the first and the second laws of thermodynamics. Indeed, the pioneers explicitly designated these important new laws as laws of nature. Planck was influenced by his contacts with several of the pioneers in thermodynamics. First of all we have to mention Helmholtz and Gustav Kirchhoff at Berlin University where Max Planck studied for two terms in 1877–78. However, in spite of the fact that Planck was disappointed by Helmholtz and Kirchhoff as lecturers, one has to say that the student Max Planck was much more influenced by the work and the ideas of Clausius. Planck became a physicist by independently studying the writings of Clausius [5, 30, p. 16]. He carefully studied all of Clausius’s papers and in this way Clausius unwittingly became Planck’s most influential teacher and played a key role in shaping the views of the young physicist.

At the time Planck wrote his dissertation, Clausius was professor at the University of Bonn. He played a vital role in the history of the two fundamental laws of thermodynamics [5, 6, 8, 9]. After studying physics in Berlin, Clausius taught for some years at the Friedrich-Werdersches Gymnasium (grammar school) in Berlin and was a member of the seminar of Gustav Magnus, a professor at Berlin University, which was organized once a fortnight at his house at Kupfergraben [13]. In this circle of gifted people Clausius gave a report about an early paper by Clapeyron, which discussed the transformation of heat into mechanical work. This marked the beginning of a deep involvement with thermodynamic problems [37]. Building on the work of Carnot and Helmholtz, Clausius developed, and published in 1850 in Poggendorff’s *Annalen*, a completely new law, the second law of thermodynamics [2]. Clausius was fully aware of the impact of his discovery. The title of his paper explicitly uses the term “laws.” His formulation of the second law, the first of several, which states that heat cannot pass spontaneously from a cooler to a hotter body, expresses its essence. Unlike Carnot, and following Joule, Clausius interprets the passage of heat as the transformation of different kinds of energy whereby the total energy is conserved. To generate work, heat

must be transferred from a reservoir at a high temperature to one at a lower temperature, and Clausius introduced here the concept of an ideal cycle of a reversible heat engine.

Planck was also deeply influenced by the work of the other discoverer of the second law of thermodynamics, William Thomson (later Lord Kelvin). Around 1850 Thomson had also formulated independently of Clausius another version of the law [34]. He stated that it is impossible to create work by cooling down a thermal reservoir. The central idea in the papers of Clausius and Thomson was an exclusion principle: not all processes that are possible according to the law of the conservation of energy can be realized in nature. In other words, the second law of thermodynamics is a selection principle of nature. Although it took some time before Clausius's and Thomson's work was fully acknowledged, it was fundamental, not only for the further development of physics, but in particular for Planck's career.

In later works Clausius arrived at more general formulations of the second law. He reported the form used today at a meeting of the "Züricher Naturforschende Versammlung" in 1865, and also published this in the *Annalen der Physik* [3]. For the first time he introduced the quotient of the quantity of heat absorbed by a body and the temperature of the body

$$dS = \frac{d'Q}{T}$$

as the change of entropy. On his choice of the name "entropy," Clausius refers to the Greek *τροπή* (*tropi*) meaning "transformation." We cannot discuss here all the details of the history of the formulations of the two laws of thermodynamics, but let us just give a recent version and explanation of the two laws [8].

First law of thermodynamics: There exists a fundamental extensive thermodynamic variable, the energy E. Energy can neither be created nor destroyed. It can only be transferred or changed in form. Energy is conserved in isolated systems.
The energy production inside the system is zero.

Any process is connected with a transfer or with a transformation of energy. Energy transfer may have different forms, such as heat and work (and possibly chemical energy). This is expressed by the equations:

$$dE = d_e E + d_i E, \quad d_i E = 0, \quad d_e E = d'Q + d'A$$

The unit of energy is 1 joule (J) = 1 newton meter (Nm), corresponding to the work needed to move a body 1 m against a force of 1 N. We introduce an infinitesimal heat transfer $d'Q$ and an infinitesimal work transfer $d'A$. The infinitesimal change of energy of a system equals the sum of the infinitesimal transfers of heat and work. This is a mathematical expression of the principle given above: any change of energy must be due to a transfer, since creation or destruction of

energy is excluded. The work might be expressed in a bilinear form, and in the simplest case it is simply $(-p dV)$, i.e. pressure multiplied with change of volume. If the system is open, i.e. the exchange of matter may be connected with the exchange of energy, this is expressed by the chemical potentials. In this way the energy change is the sum of the exchanged heat, the work contributions, and the energy exchanged by flow of matter leading to changes dN_i in the particle numbers

$$dE = d'Q + \sum l_k dL_k + \sum \mu_i dN_i$$

Here the so-called chemical potentials μ_i denote the amount of energy transported by the transfer of a unit of the particles of the chemical sort if the coefficients have the dimension of energy per particle or per mole. In this balance equation for the energy, only one quantity remains that is not of bilinear structure, namely the infinitesimal heat exchange $d'Q$. The hypothesis that bilinearity holds also for infinitesimal heat led Clausius to the next fundamental quantity, the entropy. We assume that $d'Q$ may be written as the product of an intensive quantity and an extensive quantity. The only intensive quantity that is related to the heat is the temperature T , and the conjugated extensive quantity is by definition the entropy and will be denoted by S . In this way we introduce entropy as the extensive quantity that is conjugated to the temperature, $d'Q = T dS$. This equation may be written in a different way by dividing by the temperature. This leads us back to our first equation, which was invented by Clausius. This states that the differential of the state variable “entropy” is given by the infinitesimal heat $d'Q$ divided by the temperature T . In more mathematical terms we may say that the temperature T is an integrating factor of the infinitesimal heat.

In this way the variable “entropy” was introduced in 1865 by Rudolf Clausius. The unit of entropy is 1 joule per kelvin (J/K). One can easily show that this quantity is not conserved. Let us consider, for example, two bodies of different temperatures being in contact. Empirically, we know that there will be a heat flow from the hotter body to the cooler one. This heat flow down a gradient of temperature produces entropy. The opposite flow against a gradient of temperature is never observed. A generalization of these observations leads us to the second law of thermodynamics.

Second law of thermodynamics: Thermodynamic systems possess the extensive state variable “entropy” S . Entropy can be created but can never be destroyed. The change of entropy in reversible processes is given by the exchanged heat divided by the temperature, $d'Q/T$. During irreversible processes, entropy is produced in the interior of the system. In isolated systems, entropy can never decrease.

After these explanations of the thermodynamic meaning of entropy – following mainly the more recent point of view [8] – let us return to Planck and his fascination with the concept of entropy. Planck was deeply interested in the new field of

thermodynamics since it corresponded well with his intention to “investigate the harmony … of natural laws” [11, p. 10]. Planck’s dissertation grasps the essence of the two laws of thermodynamics, and reflects Planck’s deep influence by the views of Clausius [22]. Planck’s *Habilitation* thesis [23] and the corresponding publications [24, 25] contain many new and very original results, which represent a real breakthrough. From this point the path to the derivation of the laws of radiation resting on the entropy concept was straightforward [15, 17–19, 31, 33, 35].

In this introduction, however, our scope will be more restricted. We shall investigate how Planck’s views on entropy and irreversibility evolved before March 1895, that is, up until his first presentation of the laws of radiation to the Academy of Sciences. We will discuss six papers, all reproduced in this book. Four of them were published between 1887 and 1891 and present a series of essays on the principle of entropy increase (*Ueber das Prinzip der Vermehrung der Entropie*) [26], the fifth is a brief note from 1892 on the Carnot–Clausius principle (*Bemerkungen über das Carnot–Clausius’sche Prinzip*) [27], and the sixth is a brief note on the proof of Maxwell’s distribution of the velocities of gas molecules (*Ueber den Beweis des Maxwell’schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter den Gasmolekülen*) from 1895 [28]. The latter paper will be also discussed in another context in Chapter III and is reprinted there.

Planck used the first two essays to explain the meaning of the law of entropy increase and the basic terms such as “reversibility” and “irreversibility” as well as their fundamental role in nature. The first essay looks in detail at the conditions of equilibrium of two bodies and the laws of chemical reactions, and the second essay at the laws of dissociation and reactions in gas mixtures. The third essay in the series is a very general theory of “thermodynamical and chemical reactions.”

After Planck’s third essay on the principle of entropy had been published, which is the study of chemical reactions, the holder of the Chair of Theoretical Physics in Berlin, Gustav Kirchhoff, passed away and the school founded in 1871 by Helmholtz had to find a successor of similar rank [7, 32, 35]. The most influential people in Berlin’s scientific community at the time, Emil du Bois Reymond and Hermann von Helmholtz, considered Ludwig Boltzmann to be the best candidate to succeed Kirchhoff. However, Helmholtz also considered his former students Heinrich Hertz and Max Planck, at the time in Kiel, to be suitable candidates for the position. In 1889, when Boltzmann declined the call to Berlin [14], and the second on the list, Heinrich Hertz, decided to accept the call from the University of Bonn, Planck was finally called to succeed Kirchhoff as the Berlin Chair of Theoretical Physics. Planck began as an associate professor and was only promoted to a full professorship in 1892. The initial period was evidently not an easy one. We will use a quote from Heilbronn to illustrate this point [11, p. 12]:

*He found the capital still resistant to the gospel of thermodynamics and ignorant of the requirements of the entropy principle.
His first performance at the Deutsche Physikalische Gesellschaft
(the German Physical Society) of which he later became an*

ornament, was not a success. Planck filled the blackboard with his latest results on electrolytes, which accounted nicely for some recent experiments, and finished his lecture with the news that he had probably made a decisive contribution to a fundamental problem. No one said a word.

The corresponding publication in the *Annalen der Physik*, the fourth essay in the series “On the principle of entropy increase,” has the subtitle “Laws of electrochemical equilibrium.” This fundamental work states that electrochemical equilibria are very important for the contacts between any two conducting media. Neither the functioning of nerves, nor the work of metal or semiconductor contacts, could be understood without the theories developed by Helmholtz, Nernst, and Planck. Planck begins with the statement that electrochemical equilibria, as observed at contacts of heterogeneous conductors such as metals and electrolytes, are of general interest and refers to the work of Helmholtz and Nernst [12, 20]. He then repeats the statements about the increase of entropy and says that this principle excludes any return of our world to a previous state, excluding the ideal limit of reversible processes. This is the essential new point: Planck introduces the term “electrical entropy” by studying small changes connected with the transfer of a small amount of electricity from one body to another one. This very systematic approach allows Planck to derive quite general conditions for electrochemical equilibria with a wide range of applications.

Let us come back to the meeting of the Physical Society in Berlin where Planck first presented his important findings. Evidently the session, chaired by du Bois Reymond, was not sufficiently prepared to understand this and reacted with silence. Planck writes in his Memoirs on this occasion: “That was quite a shower on my glowing enthusiasm. I returned home somewhat depressed but soon soothed myself with the thought that a good theory will succeed without clever propaganda” [29, p. 13]. Evidently Planck was right and his reputation steadily grew. In 1894, on the nomination of Helmholtz, he was elected as an ordinary member of the Berlin Academy of Sciences [16, p. 125]. A decade later Planck became one of the most famous theoretical physicists of his time. In particular, he became a world authority in the field of thermodynamics. He was a pioneer in understanding the fundamental role of entropy and its connection with the probability of microscopic states. He improved Helmholtz’s chemical thermodynamics and the theory of double layers developed by Helmholtz and Nernst. Planck was the founder of the theory of solutions, including electrolytes, of chemical equilibrium and of the coexistence of phases.

The last paper in 1892 of his series for the *Annalen der Physik* is a comment on the relation between the Carnot–Clausius principle and the principle of entropy increase. Planck states that both are equivalent but that he prefers to use the second one. This corresponds in fact to the modern views on the second law of thermodynamics [8].

Finally, we will briefly comment on Planck’s paper on the proof of Maxwell’s velocity distribution of gas molecules based on the atomistic view. This will be

discussed in more detail in the introduction to Chapter III of this book, but it is also very important for our context. In particular, it is the bridge to Planck's derivation of his radiation law and the quantum hypothesis. In this short note Planck discusses some objections of Boltzmann against a proof of the Maxwell distribution given in Kirchhoff's lectures on the theory of heat, which were edited by Planck. Planck is defending the Maxwell–Kirchhoff argumentations and adds at the end a principal argument showing that he had analyzed the problem. In the concluding note Planck argues that Maxwell's distribution is the only one that is in accordance with the reversibility of the laws of mechanics. This argument is in fact absolutely correct and shows that Planck had thoroughly analyzed the problems and difficulties of the atomistic theory. Planck was originally not a supporter of the atomistic views. On the contrary, in the 1880s, despite the great success of Maxwell and Boltzmann with statistical thermodynamics, Planck expressed the definite opinion that the phenomenological formulation of thermodynamics and in particular the second law and the atomistic view are contradictory. He predicted a dispute between the two hypothetical assumptions, which would render one of them obsolete. In 1882 he pronounced: "Despite the great success that the atomic theory so far enjoyed, ultimately it will have to be abandoned in favor of the assumption of a continuous matter" [25, p. 475]. As we already know, Planck did not change his mind easily. However, after recognizing that in particular the new physical chemistry developed by Svante Arrhenius and Jacobus Henricus van't Hoff could not have been developed without the atomistic view, he did finally change his mind. Planck had to accept that, without a molecular interpretation, no reasonable explanation of the phenomena of osmotic pressure and the conductivity of ionic solutions could be given.

Planck altered his views on the molecular theory and became more and more interested in the foundations of statistical thermodynamics. In fact, he was the first to explicitly write down the famous equation

$$S = k_B \log W$$

Not least, this development of Planck's views freed the way to his derivation of the laws of heat and radiation [9, 18, 31, 32, 35, 38].

References

- 1** S. Brush: *The Kind of Motion We Call Heat*, 2 Vols. Amsterdam, 1976.
- 2** R. Clausius: Über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen. *Annalen der Physik* **79** (1850) 368–397.
- 3** R. Clausius: Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Warmetheorie. *Annalen der Physik* **125** (1865) 353–400.
- 4** W. Ebeling and R. Feistel: *Physik der Selbstorganisation und Evolution*. Berlin, 1986.
- 5** W. Ebeling and D. Hoffmann: Die Berliner Schule der Thermodynamik. *Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt-*

- Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* 39(3) (1990) 265–277.
- 6** W. Ebeling and J. Orphal: Rudolph Clausius in Berlin (1840–1855). *Wissenschaftliche Zeitschrift der Humboldt-Universität zu Berlin, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Reihe* 39(3) (1990) 210–223.
- 7** W. Ebeling and D. Hoffmann: The Berlin School of Thermodynamics Founded by Helmholtz and Clausius. *European Journal of Physics* 12 (1991) 1–9.
- 8** W. Ebeling and I. Sokolov. *Statistical Thermodynamics and Stochastic Theory of Nonequilibrium Systems*. Singapore, 2005.
- 9** Ya. M. Gelfer: *History and Methodology of Thermodynamics and Statistical Physics* (in Russian). Vyzshaya Shkola, Moskva, 1969–73.
- 10** H. Haken: *Information and Self-Organization*. Berlin, 1988.
- 11** J. L. Heilbron: *The Dilemma of an Upright Man*. Berkeley, 1986.
- 12** H. Helmholtz: Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. *Sitzungsberichte der Preußischen Akademie der Wissenschaften* VI (1882) 22–39; XXXVIII (1882) 825–836.
- 13** D. Hoffmann (Ed.): *Gustav Magnus und sein Haus*. Stuttgart, 1995.
- 14** H. Hörz and A. Laaß: *Ludwig Boltzmanns Weg nach Berlin*. Berlin, 1985.
- 15** H. Kangro: *Vorgeschichte des Planckschen Strahlungsgesetzes*. Wiesbaden, 1970.
- 16** C. Kirsten and H.-G. Körber (Eds.): *Physiker über Physiker*. Berlin, 1975.
- 17** M. J. Klein: Thermodynamics and Quanta in Planck's Work. *Physics Today* 19 (1966) 23–32.
- 18** K. von Meyenn: Max Plancks wissenschaftliches Werk, Teil I: Frühe Arbeiten zur Wärme- und Strahlungstheorie. *Physikalische Blätter* 51 (1997) 5–10.
- 19** I. Müller: *A History of Thermodynamics*. Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
- 20** W. Nernst: Zur Kinetik der in Lösung befindlichen Körper. *Zeitschrift für physikalische Chemie* 2 (1888) 613–637.
- 21** R. Penrose: *The Road to Reality. A Complete Guide to the Laws of the Universe*. New York, 2004.
- 22** M. Planck: *Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie*. Inauguraldissertation, München, 1879. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 1–61).
- 23** M. Planck: *Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen*. Habilitationsschrift, München, 1880. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 62–124).
- 24** M. Planck: *Gleichgewichtszustände isotroper Körper*. München, 1880.
- 25** M. Planck: Verdampfen, Schmelzen und Sublimiren. *Annalen der Physik* 15 (1882) 446–475. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 134–163). See pp. 185–214 in this volume.
- 26** M. Planck: Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie. 1., 2., 3., 4. Abhandlung. *Annalen der Physik* 30 (1887) 562–582; 31 (1887) 189–203; 32 (1887) 462–503; 44 (1891) 385–428. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 196–273, 382–425). See pp. 40–161 in this volume.
- 27** M. Planck: Bemerkungen über das Carnot-Clausiussche Princip. *Annalen der Physik* 46 (1892) 162–166. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 426–430). See pp. 162–166 in this volume.
- 28** M. Planck: Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes unter den Gasmolekülen. *Annalen der Physik* 55 (1895) 220–222. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 1. Braunschweig, 1958, pp. 442–444). See pp. 352–354 in this volume.
- 29** M. Planck: Persönliche Erinnerungen. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* 16 (1935) 11–16. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 3. Braunschweig, 1958, pp. 358–363).
- 30** M. Planck: *Wissenschaftliche Selbstbiographie*. Leipzig, 1948. (Reprinted in M. Planck: *Physikalische Abhandlungen und Vorträge*, Vol. 3. Braunschweig, 1958, pp. 374–401). [English translation:

- M. Planck: *Scientific Autobiography and Other Papers*. New York, 1949].
- 31 H. Rechenberg: Max Plancks wissenschaftliches Werk, Teil II: Dynamische und statistische Gesetzmäßigkeiten nach 1900. *Physikalische Blätter* **51** (1997) 11–13.
- 32 R. Rompe, H.-J. Treder, and W. Ebeling: *Zur Großen Berliner Physik*. Leipzig, 1987.
- 33 H.-G. Schöpf: *Von Kirchhoff bis Planck. Theorie der Wärmestrahlung in historisch-kritischer Darstellung*. Berlin, 1978.
- 34 W. Thomson: An Account of Carnot's Theory of the Motive Power of Heat.
- Transactions of the Royal Society of Edinburgh **16** (1849) 541–574.
- 35 H.-J. Treder: Zur Geschichte der Physik an der Berliner Akademie von 1870 bis 1930. In C. Kirsten and H.-G. Körber (Eds.): *Physiker über Physiker*. Berlin, 1975, pp. 11–48.
- 36 B. H. Weber, D. J. Depew, and J. D. Smith (Eds.): *Entropy, Information and Evolution*. Cambridge, 1988.
- 37 S. L. Wolff: Clausius' Weg zur kinetischen Gastheorie. *Sudhoffs Archiv* **79** (1995) 54–72.
- 38 A. K. Wroblewski: *History of Physics* (in Polish). Warszawa, 2007.

ANNALEN
DER
PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND 55.

DER GANZEN FOLGE 291. BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESEONDRE VON

M. PLANCK.

HERAUSGEgeben VON

G. UND E. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.
v



LEIPZIG, 1895.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
(ARTHUR MEINER.)

**II. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie;
von Max Planck.**

Erste Abhandlung.

Gesetze des Verlaufs von Reactionen, die nach constanten Gewichtsverhältnissen vor sich gehen.

Einleitung.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie: das Carnot-Clausius'sche Princip, ist in seiner Anwendung bekanntlich nicht allein auf thermische Processe beschränkt, sondern lässt, ähnlich dem ersten Hauptsatz, Raum für eine grossartige Verallgemeinerung, die sich auf alle uns bekannten physikalischen und chemischen Erscheinungen erstreckt, wie das besonders die neueren Arbeiten von Gibbs, von Helmholtz, Horstmann u. A. gezeigt haben; allerdings ist man in der Durchführung dieser Verallgemeinerung noch lange nicht an der Grenze des Erreichbaren angelangt. Von dem Gedanken ausgehend, dass es für die rationelle Entwicklung jeder Naturerkenntniss von hohem Interesse ist, die Gesammtheit der Gesetzmässigkeiten, welche in einer bis jetzt durch die verschiedenartigsten Thatsachen bewährten und durch keine einzige widerlegten Hypothese enthalten sind, möglichst vollständig kennen zu lernen, ehe man sich zur Fixirung von neuen, weitergehenden Hypothesen entschliesst, habe ich die Absicht, die Reihe der Schlussfolgerungen, welche aus dem Carnot-Clausius'schen Princip an und für sich, d. h. ohne Rücksicht auf bestimmte Vorstellungen von dem Wesen der molecularen ~~emerg~~ungen, lediglich mit Zugrundelegung des Princips der Erhaltung der Energie, gezogen werden können, in mehreren aufeinanderfolgenden Abhandlungen noch etwas zu erweitern.

Da meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand nur zum kleinsten Theil in diesen Annalen veröffentlicht worden sind, so sei es mir gestattet, vorerst einige Hauptergebnisse derselben hier kurz zu reproduciren, was sich besonders auch durch den Umstand rechtfertigen dürfte,

dass sie sich in Form und Ideengang nicht unwesentlich von den seither bekannten unterscheiden.

Während das Princip der Erhaltung der Energie, wie das der Erhaltung der Materie, eine in allen Veränderungen der Natur unverändert bleibende Grösse behandelt, und daher in einer bestimmten Gleichung seinen Ausdruck findet, basirt im Gegensatz dazu das Carnot-Clausius'sche Princip auf dem Grundsatz, dass alle Processe, die in der Natur stattfinden, in einem bestimmten Sinn, nach einer bestimmten Richtung hin verlaufen, sodass die Welt in einem gewissen steten Fortschreiten begriffen ist; hieraus wird im allgemeinen eine Ungleichung entspringen. Wie das Princip der Energie, so ist auch das der Entropie ursprünglich aus der Beobachtung gewisser Kreisprocesse hervorgegangen, doch beschränkt sich seine Bedeutung ebensowenig auf solche, wie die des ersten Princips; vielmehr findet es unmittelbar Anwendung auf jeden in der Natur vor sich gehenden Process.

Wir können nämlich offenbar alle Processe, die in der Natur stattfinden, von vornherein in zwei Klassen theilen:
 1. in solche, welche sich vollständig rückgängig machen lassen — reversible, umkehrbare, neutrale Processe —,
 2. in solche, bei denen dies nicht möglich ist — ich habe sie natürliche Processe genannt. Hierbei ist unter der Möglichkeit des „vollständig rückgängig“ machens zu verstehen, dass es möglich ist, das materielle System, welches den Process durchgemacht hat, aus seinem Endzustand genau wieder in den alten Anfangszustand zurückzubringen, und zwar so, dass auch ausserhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Auf welchem Wege dies geschieht, bleibt vollkommen gleichgültig, ja es ist gestattet, ganz beliebige Körper als Hilfsapparate, Maschinen u. s. w. in beliebiger Weise zur Erreichung des gesetzten Ziels zu verwenden, nur müssen dieselben am Schluss sich wieder genau in dem Zustand befinden, als in dem Augenblick, wo man anfing, sie zu benutzen; es soll eben schliesslich nur alles genau wieder ebenso sein wie am Anfang.

Die Frage nach den charakteristischen Merkmalen eines natürlichen und eines reversiblen Processes führt zunächst

zu der Erkenntniss, dass diese Unterscheidung allein beruht auf der Beschaffenheit des Anfangs- und des Endzustandes, nicht aber auf dem sonstigen Verlauf eines Proesses; denn es kommt nur darauf an, ob es möglich ist oder nicht, das materielle System auf irgend eine Weise aus dem Endzustand in den Anfangszustand so überzuführen, dass außerhalb des Systems keine bleibende Veränderung eintritt. Ich habe daher die beiden möglichen Fälle durch folgende anschauliche Bezeichnung unterschieden: im einen Fall, dem eines natürlichen Proesses, hat die Natur „mehr Vorliebe“ für den Endzustand als für den Anfangszustand, im anderen Fall hat die Natur die „ nämliche Vorliebe“ für den Endzustand wie für den Anfangszustand. Damit ist nichts weiter gesagt, als dass der Uebergang von einem Zustand zum anderen im ersten Fall nur in einer Richtung möglich ist, im zweiten dagegen nach Belieben in jeder Richtung, vor- oder rückwärts. (Zu den natürlichen Proessen gehören z. B.: Die Leitung von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, die Erzeugung von Wärme durch Reibung oder Stoss, die Ausdehnung eines Körpers ohne Leistung äusserer Arbeit u. a. m. Keiner dieser Proesse lässt sich vollständig rückgängig machen, jeder von ihnen vermittelt den Uebergang aus einem Zustand geringerer Vorliebe zu einem Zustand grösserer Vorliebe der Natur.)

So gefasst läuft die ganze Untersuchung auf die Frage hinaus, ob es möglich ist, anzugeben, wie gross die Vorliebe der Natur für einen gegebenen Zustand eines materiellen Systems ist. Da diese Grösse jedenfalls nur von der Beschaffenheit des Zustandes selber abhängt, so müsste sie sich als eindeutige Function derjenigen Grössen darstellen lassen, welche den Zustand des Systems bestimmen.

Wenn man bei dieser Untersuchung von der einen Voraussetzung ausgeht, dass irgend einer der drei oben beispielweise angeführten Proesse wirklich ein natürlicher ist (Clausius¹⁾) hat bekanntlich den ersten derselben gewählt), so lässt sich der strenge Nachweis führen, dass eine Function

1) R. Clausius, Mech. Wärmetheorie. 2. umg. Aufl. 1. p. 81. 1876.

Entropie.

565

mit den angegebenen Eigenschaften für jeden beliebigen Zustand eines materiellen Systems in der That existirt¹⁾), und zwar ist dies die von Clausius²⁾ entdeckte und benannte Entropiefunction. Ihre Definition lautet, im engen Anschluss an die von Clausius gegebene, folgendermassen: Die Entropie eines materiellen Systems in einem gegebenen Zustand ist die Summe aller unendlich kleiner Wärmemengen, jede dividirt durch ihre absolute Temperatur, welche das System nach aussen (durch Leitung oder Strahlung) abgibt, wenn es aus dem gegebenen Zustand durch einen beliebigen reversiblen Process in einen gewissen willkürlich fixirten Nullzustand übergeführt wird. Die Bedeutung dieser Definition erstreckt sich nur auf den Fall, dass es möglich ist, das materielle System mittelst mechanischer und thermischer äusserer Einwirkungen durch einen reversiblen Process aus dem gegebenen Zustand in den Nullzustand überzuführen, — was im allgemeinen, z. B. bei electrischen Vorgängen, keineswegs zutreffen wird. Doch ist für die Zwecke der nachfolgenden Abhandlung diese Bedingung immer als erfüllt zu betrachten. Der Werth der Entropie in einem gegebenen Zustand ist eindeutig bestimmt bis auf eine additive Constante, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Besteht das materielle System aus mehreren Körpern, so ist, wie man leicht sehen kann, die Entropie des Systems die Summe der Entropieen der einzelnen Körper.

Die so definirte Entropie gibt also durch ihren Werth die Grösse der „Vorliebe“ der Natur für den betreffenden Zustand an, und wir können daher folgendes Princip aussprechen: Die Entropie eines materiellen Systems im Endzustand eines Prozesses ist stets grösser (im Grenzfall ebensogross) wie im Anfangszustand. Der Grenzfall der reversiblen Processe (wozu u. a. alle im engeren Sinn mechanische gehören, da sie an dem inneren Zustand der Körper nichts ändern) ist nur ein idealer; man kann daher auch

1) In meiner Dissertationsschrift: Ueber den 2. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie findet sich dieser Beweis, sowie die unmittelbar anschliessenden Betrachtungen eingehend dargestellt.

2) R. Clausius, l. c. p. 111.

sagen: Die Entropie eines materiellen Systems kann in der Natur immer nur vermehrt, niemals vermindert werden. Selbstverständlich müssen dabei immer alle Körper mit berücksichtigt werden, welche durch den Process irgendwelche Veränderungen erleiden. Jedem Process in der Natur entspricht also eine bestimmte Entropievermehrung.¹⁾

Man kann aber noch weiter gehen: Umgekehrt: wenn zwei verschiedene Zustände eines bestimmten materiellen Systems gegeben sind, so lässt sich durch Vergleichung der Werthe, welche die Entropie in jedem derselben besitzt, von vornherein angeben, für welchen von beiden Zuständen die Natur mehr Vorliebe hat, d. h. in welcher Richtung in der Natur ein Uebergang zwischen ihnen möglich ist (so dass ausserhalb keine bleibenden Veränderungen eintreten); dieser Uebergang geht nämlich immer nur in der Richtung von der kleineren zur grösseren Entropie vor sich. Damit ist allerdings nicht gesagt, dass der Uebergang sich immer von selber vollzieht, sobald das System in den betreffenden Zustand gebracht ist, sondern nur, dass er bei geeigneter Behandlung des Systems überhaupt vollzogen werden kann, während dagegen der umgekehrte Uebergang ganz unmöglich ist. Im Grenzfall, wenn die Entropien gleich sind, kann man durch reversible Processe nach Belieben in beiden Richtungen übergehen.

Hierbei ist aber noch ein wichtiger Umstand zu beachten. Da beim Uebergang von einem Zustand zum anderen die Energie des Systems jedenfalls constant bleibt, so dürfen die beiden Zustände, die bezüglich ihrer Entropien verglichen werden sollen, nicht von vornherein ganz beliebig angenommen werden, sondern man hat auf die Bedingung zu achten, dass die Energieen in ihnen gleich sind. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so hören die Zustände überhaupt auf, vergleichbar zu sein, und die Frage nach der grösseren oder geringeren Vorliebe der Natur für einen derselben wird an und für sich hinfällig.

Der Formulirung des allgemeinen Princips mögen zu-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 125. p. 353. 1865.

nächst einige einfache Anwendungen folgen. Die Entropie S eines homogenen Körpers, dessen Zustand von zwei Variablen, etwa Temperatur ϑ und Druck p , abhängt, ist natürlich ebenso wie die Energie U , das Volumen V u. s. w. eine bestimmte Function dieser Variablen. Wenn nun der Zustand des Körpers auf beliebig gegebene Weise unendlich wenig verändert wird, so ist nach der Definition die Änderung der Entropie: $\delta Q/\vartheta$, wobei δQ die Wärmemenge bedeutet, die der Körper nach aussen abgibt, wenn er durch einen reversiblen Process in den ersten Zustand zurückgebracht wird (im allgemeinen verschieden von der Wärme, welche der Körper bei der gegebenen Zustandsänderung von aussen aufnimmt). Daher ist:

$$\delta Q = \delta U + p \cdot \delta V,$$

also:
$$\delta S = \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta}.$$

Wenn sich z. B. der Körper ausdehnt ohne äussere Arbeitsleistung und ohne Wärmezufuhr von aussen, so ist $\delta U = 0$ und daher $\delta S = p \delta V/\vartheta$, wir haben also in diesem Fall einen natürlichen Process, dem die Entropievermehrung $p \delta V/\vartheta$ entspricht.

Wird von einem anderen Körper mit der höheren Temperatur ϑ' die Wärme δQ auf den betrachteten Körper geleitet, so betragen die Entropieänderungen der beiden Körper $\delta Q/\vartheta$ und $-\delta Q/\vartheta'$, mithin die Entropievermehrung des Systems: $\delta Q \cdot (1/\vartheta - 1/\vartheta')$; entstammt aber die zugeführte Wärme δQ etwa der Reibung mit einem anderen Körper, dessen innerer Zustand ungeändert bleibt, so beträgt die Entropievermehrung: $\delta Q/\vartheta$.

Als ein weiteres Beispiel für die Anwendung des Princips möge der bekannte von Clausius¹⁾ beschriebene Kreisprocess dienen. Ein Körper werde der Reihe nach verschiedenenartigen Veränderungen unterworfen, wie Compression, Ausdehnung, Wärmezuleitung und -ableitung, die durch geeignete Wärmereservoire vermittelt wird; schliesslich aber möge er wieder in seinen Anfangszustand zurückgelangen. — Der be-

1) R. Clausius, Mech. Wärmeth. 1. p. 224. 1876.

568

M. Planck.

schriebene Vorgang bildet entweder einen natürlichen oder einen reversiblen Process; vergleichen wir den Anfangszustand mit dem Endzustand. Da der dem Kreisprocess unterworffene Körper sich in beiden Zuständen genau gleich verhält, so kann man ihn bei dieser Vergleichung ganz ausser Acht lassen. Die einzigen bleibenden Veränderungen sind vielmehr in dem Zustand der Wärmereservoire eingetreten, abgesehen von gewissen mechanischen Veränderungen (Hebung von Gewichten u. dgl.), die auf den Werth der Entropie keinen Einfluss haben. Nun wird die Entropie eines Wärmereservoirs von der Temperatur ϑ durch die Abgabe der Wärme δQ an den Körper geändert um $-\delta Q/\vartheta$; also beträgt die Entropievermehrung des ganzen Systems:

$$-\int \frac{\delta Q}{\vartheta} \geqq 0, \quad \text{oder: } \int \frac{\delta Q}{\vartheta} \leqq 0,$$

wie bekannt. — Lässt man den Kreisprocess unvollendet, so tritt zu diesem Integral noch hinzu die Differenz der Entropien des Körpers am Anfang und am Ende des Processes. Der Vorzug der hier dargestellten Auffassung besteht offenbar darin, dass wir unser Augenmerk lediglich auf den Anfangs- und den Endzustand des Processes zu richten brauchen, nicht aber auf seinen sonstigen Verlauf.

Wenn ein materielles System denjenigen Zustand einnimmt, welchem der grösste Werth der Entropie entspricht, der unter den gegebenen äusseren Bedingungen überhaupt möglich ist, so befindet es sich im absolut stabilen Gleichgewicht; denn so lange die äusseren Bedingungen aufrecht erhalten bleiben, kann dann keine Veränderung mehr eintreten, da eine solche dem Principe gemäss nothwendig mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein müsste. Im allgemeinen kann aber eine Function mehrere relative Maxima haben; eins von diesen, das grösste, ist immer zugleich das absolute, entspricht also dem absoluten Gleichgewicht, die übrigen bezeichnen im allgemeinen auch Gleichgewichtszustände, aber weniger stabile, d. h. es kann vorkommen, dass beim Hinzutreten einer minimalen, aber geeigneten Störung, die als auslösende Kraft dient (Erschütte-

rung, Funke u. s. w.), der Gleichgewichtszustand dauernd verlassen und ein anderer, stabilerer, eingenommen wird; dann ist aber die Rückkehr in den früheren Zustand unmöglich. Wir werden hierauf im Folgenden zurückzukommen haben.

I. Abschnitt.

Reactionen zwischen Körpern von der nämlichen stofflichen Zusammensetzung.

Wir denken uns zunächst zwei physikalisch homogene Körper, welche die nämliche stoffliche Zusammensetzung aufweisen, d. h. aus den nämlichen Elementarstoffen in den nämlichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind, bei irgend einer Temperatur ϑ und irgend einem Druck p in Berührung befindlich, und fragen nach dem Verlauf der zwischen ihnen etwa eintretenden Reaction. Hierher gehört die Berührung zweier verschiedener Aggregatzustände eines und desselben Körpers (fest und flüssig, flüssig und gasförmig, fest und gasförmig), ferner die Wechselwirkung zwischen zwei isomeren Körpern¹⁾, dann die zwischen einer chemischen Verbindung und dem homogenen Gemisch ihrer (gasförmigen) Dissociationsproducte, insofern beide Körper die nämliche stoffliche Zusammensetzung haben (z. B. NH_4Cl der eine Körper und $(\text{NH}_3 + \text{HCl})$ der andere Körper).

Bezeichnen wir die Massen der beiden Körper mit M und M' , ferner die Volumina, die Energieen und die Entropien der Masseneinheit, resp. mit v und v' , u und u' , s und s' , so ist die Entropie des Systems:

$$S = Ms + M's'.$$

Wir wollen nun irgend eine beliebige unendlich kleine Änderung des Zustandes ins Auge fassen, die denkbarer Weise eintreten kann, wenn das System ganz sich selbst überlassen bleibt, und an dem Werthe der entsprechenden Entropieänderung untersuchen, ob diese Zustandsänderung in der Natur realisirbar ist. Die Änderung der Entropie wird sein:

1) z. B. Cyan und Paracyan; Troost et Hautefeuille, Compt. rend. 66. p. 795. 1868.

570

M. Planck.

$\delta S = s \cdot \delta M + s' \cdot \delta M' + M \cdot \delta s + M' \cdot \delta s'$,
oder, da $\delta M + \delta M' = 0$, und:

$$(1) \quad \delta s = \frac{\delta u + p \cdot \delta v}{\vartheta},$$

(welche Gleichung allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung des betreffenden Körpers constant ist):

$$\delta S = (s - s') \cdot \delta M + M \cdot \frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta} + M' \cdot \frac{\delta u' + p \delta v'}{\vartheta}.$$

Die Zustandsänderung soll aber jedenfalls ohne äussere Wärmezufuhr vor sich gehen, also haben wir als Bedingung:

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

wobei die gesamte Energie des Systems:

$$U = Mu + M'u', \quad \delta U = (u - u') \cdot \delta M + M \cdot \delta u + M' \cdot \delta u'$$

und das gesamte Volumen:

$$V = Mv + M'v', \quad \delta V = (v - v') \cdot \delta M + M \cdot \delta v + M' \cdot \delta v'.$$

Die gefundenen Werthe von δU und δV denken wir uns in die obige Bedingungsgleichung eingesetzt. Wenn wir dieselbe dann durch ϑ dividiren und von dem Ausdruck δS subtrahiren, so ergibt sich:

$$\delta S = \left\{ (s - s') - \frac{(u - u') + p(v - v')}{\vartheta} \right\} \cdot \delta M.$$

Setzen wir endlich zur Abkürzung:

$$(2) \quad \vartheta \cdot s - u - p \cdot v = w^1),$$

so haben wir einfacher:

$$\delta S = \vartheta \cdot (w - w') \cdot \delta M.$$

Nun lehrt das Princip der Vermehrung der Entropie: Wenn sich irgend eine Zustandsänderung auffinden lässt, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, für welche also δS positiv wird, so lässt sich dieselbe in der Natur realisiren (sc. ohne dass eine bleibende äussere Veränderung eintritt), anderenfalls ist gar keine Zustandsände-

1) Diese wichtige thermodynamische Function ist wohl zuerst von Massieu, Compt. rend. 69. p. 858 u. 1057. 1869, untersucht worden. Vgl. auch Gibbs, Sill. Amer. Journ. (3) 16. p. 445. 1878. Addirt man zu ihr das Product pv , so erhält man die der v. Helmholtz'schen freien Energie entgegengesetzte Grösse.

rung möglich; dann besteht absolut stabiles Gleichgewicht. Sind nun ϑ und p beliebig gegeben, so wird $(w - w')$ einen bestimmten, in der Regel von 0 verschiedenen, positiven oder negativen Werth haben. Dann kann man im allgemeinen das Vorzeichen von δM immer so wählen, dass δS positiv wird. Daraus folgt der Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig angenommen sind, so wird zwischen den sich berührenden Körpern kein stabiles Gleichgewicht stattfinden, es ist vielmehr immer eine Reaction möglich, die darin besteht, dass sich entweder M' in M oder M in M' verwandelt, je nachdem w grösser oder kleiner ist als w' . Daher werden sich bei beliebig gegebener Temperatur und gegebenem Druck zwei Aggregatzustände eines Körpers nebeneinander nicht im Gleichgewicht befinden, sondern der eine wird in den anderen übergehen. Ebenso wenig wird sich eine chemische Verbindung in Berührung mit ihren Dissociationsprodukten im Gleichgewicht befinden, sondern sie wird sich entweder ganz zersetzen oder sich ganz verbinden. Die Reaction braucht übrigens nach dem auf p. 658 f. Gesagten nicht unter allen Umständen von selbst einzutreten: so kann zwischen Knallgas und Wasser, so zwischen zwei sich berührenden isomeren Körpern sehr wohl ein, allerdings minder stabiler, Gleichgewichtszustand bestehen. Wenn die Reaction aber überhaupt eintritt, muss sie sich nothwendig in der angegebenen Richtung vollziehen.

Stabiles Gleichgewicht ist also in dem allgemeinen Falle, dass ϑ und p beliebig gegeben sind, nur dann vorhanden, wenn entweder M oder $M' = 0$ ist, weil dann das Vorzeichen von δM nicht mehr so gewählt werden kann, dass δS positiv wird. Denn wenn $M = 0$ ist, so ist δM nothwendig positiv, und wenn $M' = 0$ ist, so ist δM nothwendig negativ.

Wenn aber die Temperatur ϑ und der Druck p der Bedingung genügen, dass $w = w'$, so haben wir unter allen Umständen stabiles Gleichgewicht, ganz ohne Rücksicht auf das Verhältniss der Massen M und M' ; denn dann ist für jede Zustandsänderung $\delta S = 0$, und daher unter den gegebenen Umständen keine Veränderung in der Natur möglich. Da w sowohl als w' eine bestimmte, wenn auch

nicht immer in Zahlen angebbare Function von p und ϑ ist, so entspricht vermöge der Bedingung $w=w'$ jeder beliebigen Temperatur ϑ ein bestimmter Druck (wir nennen ihn den neutralen Druck) und umgekehrt: jedem beliebigen Druck p entspricht eine bestimmte neutrale Temperatur. Trägt man die Werthe von Temperatur und Druck als Abscissen und Ordinaten in einer Ebene auf, so erhält man durch die Bedingung $w=w'$ eine Curve, die neutrale Linie, welche die ganze Coordinatenebene in zwei Gebiete scheidet. Allen Punkten innerhalb eines bestimmten Gebietes entsprechen Werthe von ϑ und p , für welche stabiles Gleichgewicht nur möglich ist, wenn $M=0$, resp. $M'=0$, während alle Punkte auf der Grenzlinie solche Werthe bezeichnen, bei denen die beiden Körper in beliebigem Mengenverhältniss sich berühren können, ohne dass das stabile Gleichgewicht je aufgehoben wird.

Für die Berührung zweier verschiedener physikalischer Aggregatzustände eines Körpers ist dieser Satz längst bekannt, auch für gewisse chemische Erscheinungen (die Dissociationsspannung von Salmiak, Chloralhydrat, carbaminsaurem Ammonium u. s. w. ist nur abhängig von der Temperatur). Abweichungen davon lassen sich stets auf den Umstand zurückführen, dass die von uns gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt sind. Unter diesen ist besonders die Bedingung hervorzuheben, dass jeder der beiden betrachteten Körper constante Zusammensetzung hat, und zwar im allgemeinsten, strengsten Sinne dieses Ausdruckes. Hierdurch ist z. B. ausgeschlossen die Dissociation von Lösungen, von Krystallwasserverbindungen, . . . weil durch jede Concentrationsänderung einer Lösung, durch Abgabe von Krystallwasser, . . . die Zusammensetzung des betreffenden Körpers geändert wird. Eben deswegen ist auch ausgeschlossen die Dissociation gasförmiger Substanzen (Untersalpetersäure, Jodwasserstoff, Joddampf), insofern hier die unzersetzte Substanz sich mit den Dissociationsprodukten durch Diffusion zu einem homogenen (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartigen) Körper vermengt. Denn wenn die Zersetzung fortschreitet, so ändert sich damit das Gewichtsverhältniss

der in demselben Raumtheil enthaltenen zersetzen und unzersetzen Substanz, und somit die Zusammensetzung des Gemisches; die Gl. (1) verliert also ihre Gültigkeit.

Aus der Gleichung $w = w'$ lassen sich mit Leichtigkeit alle schon aus der Theorie der gesättigten Dämpfe bekannten Gesetze herleiten. Wenn wir dieselbe nach der Temperatur ϑ differenziiren, so ist zu beachten, dass der Druck p darin (der neutrale Druck) als Function von ϑ betrachtet werden muss. Dann ergibt sich:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} = \frac{\partial w'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial w'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Nun folgt aber, mit Rücksicht auf die unter (2) gegebene Definition von w , aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen¹⁾, die wir hier anzuschreiben nicht nöthig haben, für ϑ und p als unabhängige Variable:

$$\frac{\partial w}{\partial \vartheta} = s \quad \text{und} \quad \frac{\partial w}{\partial p} = -v, \quad \text{mithin: } s - s' = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Nach Gl. (2) ist aber allgemein:

$$s - s' = \frac{w + u + pv}{\vartheta} - \frac{w' + u' + pv'}{\vartheta},$$

also hier: $s - s' = \frac{(u - u') + p \cdot (v - v')}{\vartheta}$, woraus folgt:

$$(3) \quad (u - u') + p \cdot (v - v') = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v').$$

Die linke Seite der Gleichung ist nichts anderes, als die (mechanisch gemessene) Reactionswärme r (Verdampfungs-, Condensations-, Schmelz-, Gefrier-, Verflüchtigungs-, Dissociations-, Verbindungswärme), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Masseneinheit der Substanz unter dem constanten neutralen Druck p aus dem ersten in den zweiten (durch Striche bezeichneten) Zustand gebracht wird, wobei also auch die Temperatur schliesslich wieder die anfängliche ist. Diese bekannte Gleichung lehrt, dass die Reactionswärme proportional ist der Temperatur, dem Differentialquotienten des neutralen Druckes (Sättigungsdruck, Dissociationstension) nach der Temperatur, und der bei der Reaction eintretenden Abnahme des Volumens der Massen-

1) z. B. Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

einheit. Ihre Anwendung, auch auf chemische Reactionen, ist häufig erprobt.¹⁾

Wenn wir die Gleichung:

$$r = \vartheta \cdot (s - s')$$

nach ϑ differenziiren, so erhalten wir:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = s - s' + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} + \frac{\partial s}{\partial p} \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \right)$$

oder mit Berücksichtigung der oben für r gefundenen Werthe:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} + \frac{r}{v - v'} \left(\frac{\partial s}{\partial p} - \frac{\partial s'}{\partial p} \right) + \vartheta \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \vartheta} - \frac{\partial s'}{\partial \vartheta} \right).$$

Die Werthe der Differenzialquotienten von s und s' aus den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen²⁾ eingesetzt, ergibt:

$$(4) \quad \frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v - v'} \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial v'}{\partial \vartheta} \right) + c - c',$$

wobei c und c' die Wärmecapacitäten der beiden Körper bei constantem Druck bedeuten. Diese Gleichung ist werthvoll für die Bestimmung der Abhängigkeit der Reactionswärme von der Temperatur, da in ihr nur noch die Wärmecapacitäten und die Ausdehnung durch Wärme (bei constantem Druck) vorkommen.

Wenn sich v auf den gasförmigen, v' auf den flüssigen oder festen Aggregatzustand bezieht, so kann man gewöhnlich v' gegen v vernachlässigen, und erhält dann:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = \frac{r}{\vartheta} - \frac{r}{v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} + c - c'.$$

Diese Gleichung gibt sehr gute Werthe für die Abhängigkeit der Verdampfungswärme des Wassers von der Temperatur.³⁾ Nimmt man weiter an, dass das Gas dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgt, so ist $\partial v / \partial \vartheta = v / \vartheta$, und man erhält die einfache Gleichung:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = c - c',$$

1) Die erste Anwendung dieser Gleichung auf chemische Vorgänge findet sich wohl bei A. Horstmann, Lieb. Ann. 8. Suppl. p. 125. 1870. Vgl. Moutier, Compt. rend. 72. p. 759. 1871.

2) Clausius, l. c. p. 215. Gl. (30).

3) M. Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper. p. 52. 1880.

welche für die Verdampfungswärme zuerst von Rankine¹⁾, dann von Kirchhoff²⁾ unter den gleichen Voraussetzungen, aber auf ganz verschiedenen Wegen abgeleitet worden ist. Ueber die Abhängigkeit der Dissociationswärme von der Temperatur sind mir noch keine Versuche bekannt. Nach der letzten Gleichung ist die Aenderung, welche die Dissociationswärme (resp. die Verbindungswärme) erleidet, wenn die Reaction bei einer um 1° höheren Temperatur vor sich geht, gleich der Differenz der Wärmecapacitäten der Substanz im zersetzen (gasförmigen) und im unzersetzen (festen oder flüssigen) Zustand.

Zum Schluss dieses Abschnitts möge hier noch die Gleichung Platz finden, welche diejenige Wärmemenge angibt, die zur Erwärmung eines Körpers um 1° erforderlich ist, wenn derselbe stets gerade unter dem neutralen Druck gehalten wird. Bezeichnen wir sie mit h , so ist:

$$h \cdot d\vartheta = du + p \cdot dv. \quad \text{Ebenso auch: } h' \cdot d\vartheta = du' + p \cdot dv'. \\ \text{Daraus: } h - h' = \frac{d(u - u')}{d\vartheta} + p \cdot \frac{d(v - v')}{d\vartheta} \quad \text{oder:} \\ (5) \quad h - h' = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v - v') = \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}.$$

Wenn sich h' auf den festen oder flüssigen, h auf den gasförmigen Aggregatzustand bezieht, kann man für h' in der Regel die specifische Wärme bei constantem Druck: c' , setzen und hat dann:

$$h = c' + \frac{dr}{d\vartheta} - \frac{r}{\vartheta}$$

Hieraus lässt sich, wie bekannt, die specifische Wärme gesättigter Dämpfe u. s. w. berechnen.

Für den Fall, dass drei Körper von gleicher stofflicher Zusammensetzung miteinander in Berührung sind (z. B. eine Substanz in festem, flüssigem und gasförmigem Zustand), ist ganz ebenso die Bedingung des stabilen Gleichgewichts:

$$w = w' = w''.$$

Aus diesen beiden Gleichungen resultirt eine bestimmte

1) Rankine, Pogg. Ann. 81. p. 176. 1850.

2) Kirchhoff, Pogg. Ann. 103. p. 185. 1858.

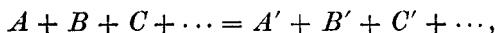
3) Clausius, l. c. p. 136.

Temperatur ϑ_0 und ein bestimmter Druck p_0 (ich habe sie als Fundamentaltemperatur und Fundamentaldruck der betreffenden Substanz bezeichnet).¹⁾ Für Wasser ist z. B. $\vartheta_0 = 273 + 0,0078^{\circ}\text{C}$. und $p_0 = 4,5 \text{ mm}$. (Der Druck des über Wasser und Eis gesättigten Dampfes.) Für jede Substanz existiert ein solches Werthenpaar von ϑ_0 und p_0 , es ist der Punkt, in dem die neutrale Linie (p. 572), welche sich auf die Verdampfung bezieht, die auf die Schmelzung bezügliche schneidet.

II. Abschnitt.

Reactionen nach constanten Gewichtsverhältnissen.

Wir betrachten irgend eine bestimmte chemische Reaction nach der Formel:



wobei die Buchstaben $A, B, C \dots A', B', C' \dots$ je ein Aequivalentgewicht (bestehend aus einem oder mehreren Molekulargewichten) einer chemischen Verbindung oder eines Elementarstoffes bezeichnen.²⁾ Alle diese Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ denken wir uns bei einer beliebigen Temperatur ϑ unter einem beliebigen Druck p in einen Raum zusammengebracht, sodass sie sich gegenseitig berühren, und zwar mögen von einer jeden der Substanzen $A, B, C \dots \varepsilon$ Aequivalente, von einer jeden der Substanzen $A', B', C' \dots \varepsilon'$ Aequivalente genommen sein. Nun stellen wir folgende Frage: Nach welcher Richtung ist unter den gegebenen Umständen ein chemischer Process möglich, vorausgesetzt, dass man das System ganz sich selbst überlässt, namentlich keine Wärme von aussen zuleitet. Diese Frage wird dadurch entschieden, dass man untersucht, ob die Entropie des Systems, bei einer bestimmten gedachten Zustandsänderung vermehrt oder vermindert wird.

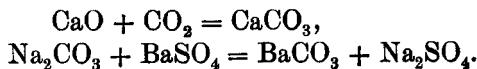
Hierbei müssen wir aber noch eine wesentliche Voraus-

1) M. Planck, Wied. Ann. 15. p. 449. 1882.

2) Hierbei ist vorausgesetzt, dass alle Substanzen, welche bei der Reaction irgendwie, wenn auch nur secundär, betheiligt sind, in die Formel eingesetzt werden.

setzung machen. Es sollen nämlich nur solche Reactionen, Umsetzungen, Zusammensetzungsänderungen in Betracht kommen, welche nach bestimmten constanten (oder multiplen) Gewichtsverhältnissen erfolgen, d. h. wir wollen uns alle diejenigen Nebenprocesse streng ausgeschlossen denken, in denen zwei (oder auch mehrere) der Substanzen A , $B \dots A'$, $B' \dots$ sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen (vgl. oben p. 572), dahin gehören vor allem Lösungs-, Diffusions-, Absorptionserscheinungen, insofern jede Lösung, jede Gasmischung als Zusammensetzung nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen (z. B. von Wasser und Salz) aufzufassen ist. Im Interesse einer deutlichen Ausdrucksweise werde ich mir erlauben, für die so erläuterten Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen im Folgenden die besondere Bezeichnung „nackte chemische Reactionen“ zu gebrauchen. In diesem Sinne gibt es unter allen chemischen Reactionen — auch unter denen, welche gewöhnlich als rein chemisch bezeichnet werden — verhältnissmässig wenige, die durch jenen besonderen Namen charakterisiert werden; so sind z. B. ausgeschlossen alle auf nassem Wege erfolgende Reactionen; denn jede wässerige Lösung setzt sich nach veränderlichen Gewichtsverhältnissen zusammen. Ferner darf sich unter den Substanzen $A, \dots A' \dots$ nicht mehr als eine im gasförmigen Aggregatzustand befinden, insofern durch Diffusion der verschiedenen Gase ein Körper von variabler Zusammensetzung entsteht.

Als einfache Typen für eine „nackte“ chemische Reaction können etwa die folgenden Formeln gelten:



Die Entropie des Systems ist nun:

$$S = \varepsilon \cdot (m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m'_1 s'_1 + m'_2 s'_2 + \dots),$$

wobei $m_1, m_2 \dots, m'_1, m'_2 \dots$ die Äquivalentgewichte der Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ und s die Entropie der Masseneinheit (spezifische Entropie) einer solchen Substanz bezeichnet. Bei einer beliebigen unendlich kleinen Zustandsänderung wird:

578

M. Planck.

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots) \delta \varepsilon + (m_1' s_1' + \dots) \delta \varepsilon' + \varepsilon \cdot (m_1 \delta s_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta s_1' + \dots),$$

oder, da:

$$\delta \varepsilon + \delta \varepsilon' = 0,$$

und:

$$\delta s = \frac{\delta u + p \cdot \delta v}{\vartheta},$$

(eine Gleichung, die nur dann allgemein gilt, wenn die Zusammensetzung der Substanz constant ist):

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m_1' s_1' - \dots) \delta \varepsilon + \varepsilon \cdot \left(m_1 \cdot \frac{\delta u_1 + p \delta v_1}{\vartheta} + \dots \right) \\ + \varepsilon' \cdot \left(m_1' \cdot \frac{\delta u_1' + p \delta v_1'}{\vartheta} + \dots \right).$$

Da nun die Zustandsänderung ohne Zufuhr von äusserer Wärme vor sich gehen soll, so haben wir jedenfalls die Bedingungsgleichung:

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

wobei die gesamte Energie des Systems:

$$U = \varepsilon \cdot (m_1 u_1 + m_2 u_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m_1' u_1' + m_2' u_2' + \dots) \text{ also:}$$

$$\delta U = \delta \varepsilon \cdot (m_1 u_1 + \dots - m_1' u_1' - \dots) + \varepsilon \cdot (m_1 \delta u_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta u_1' + \dots),$$

und ganz ebenso das Gesamtvolumen:

$$V = \varepsilon \cdot (m_1 v_1 + m_2 v_2 + \dots) + \varepsilon' \cdot (m_1' v_1' + m_2' v_2' + \dots),$$

und seine Änderung:

$$\delta V = \delta \varepsilon \cdot (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots) + \varepsilon \cdot (m_1 \delta v_1 + \dots) \\ + \varepsilon' \cdot (m_1' \delta v_1' + \dots).$$

Denken wir uns die gefundenen Werthe von δU und δV in die Bedingungsgleichung eingesetzt, dividiren dieselbe noch durch ϑ und subtrahiren sie dann von dem Ausdruck δS , so erhalten wir:

$$\delta S = (m_1 s_1 + \dots - m_1' s_1' - \dots) \delta \varepsilon - (m_1 u_1 + \dots - m_1' u_1' - \dots) \cdot \frac{\delta \varepsilon}{\vartheta} \\ - (m_1 v_1 + \dots - m_1' v_1' - \dots) \cdot \frac{p \delta \varepsilon}{\vartheta},$$

oder, wenn wir schliesslich, wie im ersten Abschnitt, allgemein setzen:

$$\vartheta \cdot s - u - p \cdot v = w,$$

$$\delta S = \vartheta \cdot (m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots - m_1' w_1' - m_2' w_2' - \dots) \cdot \delta \varepsilon.$$

Wenn ϑ und p beliebig gegeben sind, so sind dadurch die Werthe aller w bestimmt, und der Coefficient von $\delta\varepsilon$ in der letzten Gleichung wird im allgemeinen von 0 verschieden, positiv oder negativ sein. Daraus folgt, dass man im allgemeinen durch geeignete Wahl des Vorzeichens von $\delta\varepsilon$, δS positiv machen kann, mit anderen Worten: es lässt sich immer eine Zustandsänderung auffinden, die mit einer Vermehrung der Entropie verbunden ist, und die also in der Natur realisirt werden kann. Stabiles Gleichgewicht wird also unter den angenommenen Bedingungen nur dann vorhanden sein, wenn entweder $\varepsilon = 0$ oder $\varepsilon' = 0$ (je nachdem der Ausdruck $m_1 w_1 + \dots - m'_1 w'_1 - \dots$ negativ oder positiv ist), d. h. wenn die Reaction in einer Richtung vollständig beendigt ist; denn dann ist das Vorzeichen von $\delta\varepsilon$ nicht mehr willkürlich. Wir haben also den Satz: Wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, so verläuft jede nackte chemische Reaction (im Sinne der Definition p. 577) in einer bestimmten Richtung bis zur vollständigen Beendigung, ohne Rücksicht auf das Mengenverhältniss der reagirenden Substanzen. Dieser Satz tritt allerdings in directen Widerspruch mit der von Berthollet ausgebildeten Ansicht, die bekanntlich einen gewissen mittleren Zustand unvollständiger Umsetzung als stabilen Gleichgewichtszustand festsetzt und die Beschaffenheit dieses Zustandes auch von dem Mengenverhältniss der reagirenden Stoffe abhängig macht. Man wird aber, wenn die Erfahrung zu Rathe gezogen wird, stets finden, dass in allen Fällen, wo die sogenannte Massenreaction wirklich beobachtet wird, die von uns gemachte Voraussetzung der „nackten“ chemischen Reaction nicht erfüllt ist. In der That haben wir es da stets mit Erscheinungen zu thun, bei denen Lösungen, Absorptionen, Diffusionen, überhaupt Vorgänge, in denen die Substanzen sich nach variablen Gewichtsverhältnissen zu einem homogenen Körper zusammensetzen, eine wesentliche Rolle spielen.

Zu den „nackten“ chemischen Reactionen gehört selbstverständlich auch jeder einfache Additionsvorgang, resp. seine Umkehrung: die Dissociation, vorausgesetzt nur, dass

die reagirenden Substanzen weder Lösungen noch Diffusionen mit veränderlicher Zusammensetzung eingehen.— Ist eine oder sind mehrere der Substanzen $A, B \dots A', B' \dots$ im Ueberschuss vorhanden, so ändert dies durchaus nichts an den gezogenen Schlussfolgerungen, solange man an der Voraussetzung der „nackten“ chemischen Reactionen festhält, da die Gesamtentropie aller Körper dann einfach die Summe der einzelnen ist.

Es gibt aber für jede beliebig angenommene Temperatur ϑ einen bestimmten Druck p , den neutralen Druck, und umgekehrt, für jeden Druck eine bestimmte Temperatur, die neutrale Temperatur, für welche:

$$m_1 w_1 + m_2 w_2 + \dots = m'_1 w'_1 + m'_2 w'_2 + \dots$$

Wenn diese Bedingung zwischen Temperatur und Druck erfüllt ist, so wird δS unter allen Umständen = 0, dann wird also stabiles Gleichgewicht vorhanden sein bei jedem Werth von ϵ und ϵ' , d. h. bei jedem Mengeverhältniss der reagirenden Stoffe. Ob dieser neutrale Zustand im Experiment immer wirklich erreichbar ist, bleibt natürlich eine andere Frage. Trägt man die vermöge der letzten Gleichung zusammengehörigen Werthe von Temperatur und Druck als Coordinaten in einer Ebene auf, so erhält man die neutrale Linie (vgl. p. 572), welche die Eigenschaft besitzt, dass sie unmittelbar erkennen lässt, in welcher Richtung eine Reaction der betreffenden Stoffe verläuft, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind. Für alle Werthenpaare von ϑ und p nämlich, welche den Punkten auf der einen Seite der Linie entsprechen, verläuft die Reaction vollständig⁸ in einem bestimmten Sinn, für die Punkte der anderen Seite vollständig im entgegengesetzten Sinn, für die Punkte der Linie selber aber besteht Gleichgewicht zwischen den Stoffen in beliebigen Mengenverhältnissen. Daher kehrt sich jede nackte chemische Reaction um, wenn man Druck oder Temperatur geeignet ändert, und nicht inzwischen eine anderweitige, unberücksichtigt gelassene Reaction eintritt, die eine noch grössere Vermehrung der Entropie herbeizuführen vermag.

Man sieht, dass diese Folgerungen genau denen gleichen, die wir im vorigen Abschnitt gezogen haben, wir können uns daher von jetzt an begnügen, die dort vorgetragenen Sätze und Formeln auf diesen allgemeineren Fall direct zu übertragen. Zunächst sei noch bemerkt, dass nicht jede Reaction, die von einer Vermehrung der Entropie begleitet ist, auch immer von selber eintritt (vgl. p. 571); es kann ja auch relative Maxima der Entropie (weniger stabile Gleichgewichtszustände) geben; hierher sind z. B. die Gleichgewichtszustände aller explosionsfähigen Stoffe zu rechnen. Nur wenn die Reaction überhaupt eintritt, muss sie nothwendig in dem angegebenen Sinne vollständig von Statten gehen.

Die (mechanisch gemessene) Reactionswärme r (Verbindungswärme, Wärmewerth, Wärmetönung, Umsetzungswärme, Dissociationswärme u. s. w.), d. h. die Wärmemenge, welche nach aussen abgegeben wird, wenn die Stoffe A , B , $C\dots$, von jedem 1 Aequivalentgewicht genommen, sich in die Stoffe A' , B' , $C\dots$ bei constantem Druck p umsetzen, und am Schluss des Processes die Temperatur ϑ wieder dieselbe ist wie am Anfang, ist gegeben durch den Ausdruck: $r = (m_1 u_1 + \dots - m'_1 u'_1 - \dots) + p \cdot (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots)$, (Summe der Abnahme der inneren Energie und der von dem äusseren Druck geleisteten Arbeit).

Wird die Reaction bei dem neutralen Druck vorgenommen, wie er der Temperatur ϑ entspricht, so erhalten wir genau wie in Gleichung (3):

$$r = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (m_1 v_1 + \dots - m'_1 v'_1 - \dots),$$

d. h. die Reactionswärme ist proportional einmal der absoluten Temperatur, dann dem Differentialquotienten des neutralen Druckes nach der Temperatur, und endlich der Abnahme des gesamten Volumens (bezogen auf je 1 Aequivalentgewicht). Ist also z. B. die Reactionswärme bekannt, so lässt sich berechnen, wie sich der neutrale Druck mit der Temperatur ändert.

Ganz ebenso lassen sich nach dem Muster der Gleichungen (4) und (5) Relationen bilden, welche Schlüsse auf die Grösse der Wärmecapacitäten der verschiedenen aufein-

ander reagirenden Stoffe unter verschiedenen Umständen; $c_1, c_2 \dots c'_1, c'_2 \dots$ und $h_1, h_2 \dots h'_1, h'_2 \dots$ gestatten, wobei die Bedeutung dieser Grössen direct aus den Betrachtungen des vorigen Abschnitts hervorgeht.

Zum Schluss möchte ich nochmals ausdrücklich betonen, dass alle im Vorhergehenden vorgetragenen Sätze auf genau derselben Grundlage beruhen, wie der bekannte Clausius'sche Grundsatz von der Unmöglichkeit eines Ueberganges der Wärme aus tieferer in höhere Temperatur ohne bleibende Compensation, dass sie also sämmtlich zugleich mit diesem Grundsatz stehen und fallen. Daher dürfte durch das Princip der Vermehrung der Entropie jedenfalls eine rationellere Basis für die Beurtheilung des Verlaufs chemischer Processe gegeben sein, als durch das weit weniger gut begründete Berthelot'sche Princip vom Arbeitsmaximum, dessen Unzulänglichkeit von Tag zu Tag mehr anerkannt wird. Freilich hält es für einen theoretischen Physiker oft nicht leicht, sich im Gedankengang und in der Ausdrucksweise der Anschauung des Chemikers anzupassen, indess habe ich mich zu den gegebenen Auseinandersetzungen ermuthigt gefühlt durch die sichtlich enorme Fruchtbarkeit der angewandten Methode, deren bequeme Uebertragung auf allgemeinere chemische Vorgänge ich in den nächsten Abhandlungen darzulegen versuchen werde.

Kiel, December 1886.

**III. *Messungen der Sonnenwärme;*
von O. Frölich.**

Zweite Abhandlung.

(Hierzu Taf. VI Fig. 3—4.)

Seit der Veröffentlichung meiner Abhandlung gleichen Titels¹⁾ habe ich diese Beobachtungen stetig fortgesetzt; im Nachstehenden theile ich die erhaltenen Resultate mit, sowie

1) O. Frölich, Wied. Ann. 21. p. 1. 1884.

Dampfspannungen von Salzlösungen.

189

Nachtrag. Nach Beendigung dieser Arbeit erschien Compt. rend. 103. 1886 eine Arbeit von Raoult: Sur les tensions de vapeur des dissolutions faites dans l'éther. Danach werden auch die Dampfspannungen der Aetherlösungen durch die nämlichen Gesetze geregelt, wie die Dampfspannungen der wässerigen Salzlösungen. Das Babo'sche Gesetz besitzt auch für Aetherlösungen unbedingte Gültigkeit, während das Wüllner'sche Gesetz nur angenähert gilt.

Phys. Inst. d. Univ. Strassburg. Februar 1887.

**II. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie;
von Max Planck.**

Zweite Abhandlung.

Gesetze der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Einleitung.

Wie ich in der ersten Abhandlung¹⁾ dargelegt habe, gibt es eine gewisse, leicht zu definirende Classe von chemischen Processen, welche die Eigenschaft haben, dass sie, wenn Temperatur und Druck beliebig gegeben sind, immer bis zur vollständigen Beendigung in einer bestimmten Richtung verlaufen, dass jedoch für jede Temperatur ein bestimmter (neutraler) Druck (und für jeden Druck eine bestimmte neutrale Temperatur) existirt, für welche überhaupt keine Reaction eintritt, sondern stabiles Gleichgewicht besteht für jedes Mengenverhältniss der aufeinander wirkenden Stoffe. Solche Processe — ich habe sie als „nackte“ chemische Reactionen bezeichnet — sind dadurch definiert, dass in ihnen nur Zusammensetzungen nach constanten Gewichtsverhältnissen vorkommen, wodurch also z. B. alle Lösungs-, Absorptions-, Diffusionserscheinungen ausgeschlossen sind, insofern eine Lösung, ein Gasgemisch als Körper von variabler

1) M. Planck, Wied. Ann. 30. p. 562. 1887. Leider ist dort p. 570 in der letzten Gleichung, und p. 578 in der letzten Gleichung ein Fehler stehen geblieben, indem das ϑ jedesmal in den Nenner gehört. Das Uebrige bleibt ungeändert.

Zusammensetzung auftritt; dagegen sind zugelassen alle Verbindungen nach festen Verhältnissen, einerlei, ob es Atom- oder Molekülverbindungen sind. Die beschriebene Bedingung kommt darauf hinaus, dass der innere Zustand eines jeden der an der Reaction betheiligten Körper nur von zwei Variablen (etwa Temperatur und Druck) abhängig sein darf. — Wir wollen nun aber zu dem allgemeineren Fall übergehen, dass der innere Zustand der reagirenden Körper ausserdem noch von ihrer Zusammensetzung abhängt, und zwar wollen wir vor der Aufstellung der allgemeinen Formel für das chemische Gleichgewicht, welche der nächsten Abhandlung vorbehalten bleibt, einen besonders einfachen Fall behandeln: den der Dissociation gasförmiger Verbindungen.

Wenn sich ein fester Körper zersetzt, etwa in mehrere gasförmige Producte, so haben wir immer einen „nackten“ chemischen Process; denn die Zusammensetzung des festen Körpers sowohl als auch die des Gemisches seiner Zersetzungsproducte ist constant; durch die fortschreitende Zersetzung werden ja nur die Quantitäten, nicht aber die innere Zusammensetzung des festen Körpers und des Gasgemisches geändert. Daher gibt es für jede Temperatur eine bestimmte Dissociationstension, bei der immer stabiles Gleichgewicht herrscht.

Wesentlich anders ist es aber in dem Fall, den wir im Folgenden betrachten wollen, dem der Dissociation eines gasförmigen Körpers in mehrere gasförmige Bestandtheile; denn in diesem Falle bildet der unzersetzte Körper mit den Zersetzungsproducten zusammen Einen Körper, dessen Zusammensetzung mit fortschreitender Reaction veränderlich ist.¹⁾ Der innere Zustand dieses Körpers hängt also nicht mehr von Druck und Temperatur allein ab, sondern ausserdem noch von seiner Zusammensetzung, und die Reaction darf nicht mehr als „nackt“ chemisch bezeichnet werden. In der That gibt es für diesen Fall keinen bestimmten, nur von der Temperatur abhängigen Dissociationsdruck, sondern das stabile Gleichgewicht ist wesentlich mit abhängig von

1) Vgl. M. Planck, l. c. p. 572.

Vermehrung der Entropie.

191

dem Mengenverhältniss der zersetzen und der unzersetzen Substanz. Wir wollen nun auch für diesen Fall das Prinzip zur Anwendung bringen, dass jede in der Natur etwa eintretende Veränderung nothwendig mit einer Vermehrung der Gesamtentropie verbunden ist.

I. Abschnitt.

Dissociation beliebiger Gase.

Bezeichne M die (unveränderliche) Masse des Gesamtkörpers (gleichmässiges Gemisch der unzersetzen Verbindung und ihrer Dissociationsproducte), s die Entropie der Masseneinheit (specifische Entropie), so haben wir für die Gesamtentropie des Systems:

$$S = M \cdot s.$$

Hierbei hängt s nicht nur von der Temperatur ϑ und dem Druck p ab, sondern außerdem auch noch von dem Zerstreuungsgrad μ , d. h. der in der Masseneinheit des Gesamtkörpers enthaltenen Masse der Zerstreuungsprodukte; μ ist also ein positiver echter Bruch. Wir denken uns den Variablen ϑ , p , μ ganz beliebige Werthe ertheilt, wodurch der Zustand des Systems bestimmt ist, und fragen, ob und nach welcher Richtung eine Veränderung in der Natur eintritt, vorausgesetzt, dass das System ganz sich selbst überlassen bleibt. Zu diesem Zwecke müssen wir untersuchen, ob sich eine Zustandsänderung auffinden lässt, für welche S zunimmt, also $\delta S > 0$.

Nun ist bei irgend einer Zustandsänderung:

$$\delta S = M \cdot \delta s$$

oder, wenn man die vollständige Variation von δs einsetzt:

$$\delta S = M \cdot \left[\frac{\delta u + p \delta v}{\vartheta} + \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u, v} \cdot \delta \mu \right],$$

wobei v das specifische Volumen, u die specifische Energie der Mischung bezeichnet. Die dem Differentialquotienten beigefügten Indices u , v bedeuten, dass bei der Differenziation nach μ u und v constant bleiben müssen.

Da aber keine Energie von aussen zugeführt wird, so

192

M. Planck.

haben wir für die Gesamtenergie U und das Gesamtvolumen V .

$$\delta U + p \cdot \delta V = 0,$$

und durch Division mit M :

$$\delta u + p \cdot \delta v = 0. \quad \text{Daher: } \delta S = M \cdot \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} \cdot \delta \mu.$$

Wenn man der Variation $\delta \mu$ das Vorzeichen von $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ gibt, so wird δS positiv, also ist die betreffende Zustandsänderung in der Natur möglich. Daher entscheidet der Werth von $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$ (der natürlich für einen gegebenen Zustand ein ganz bestimmter ist) darüber, ob und nach welcher Richtung eine Reaction eintritt: ist er positiv, so wird $\delta \mu$ positiv, die Zersetzung schreitet also fort; ist er negativ, so wird $\delta \mu$ negativ, und die Zersetzung geht zurück; ist er endlich = 0, so besteht stabiles Gleichgewicht.

In der weiteren Verfolgung dieses Satzes wollen wir eine Annahme machen, die zwar nicht unter allen Umständen, wohl aber in vielen Fällen erfüllt sein wird, nämlich die, dass die Dissociationsproducte einerseits mit dem unzersetzen Gas andererseits ein rein mechanisches Gemenge bilden, d. h. dass ihre Mischung an sich von keinerlei Arbeitsleistung begleitet ist. (Ob die Mischung der Dissociationsproducte untereinander dieser Bedingung genügt, bleibt vollständig offen und wird ganz unberücksichtigt gelassen.) Unter dieser Voraussetzung lässt sich der Zustand des Gemisches unmittelbar dadurch auf den Zustand der beiden Bestandtheile desselben zurückführen, dass man sich jeden derselben bei der nämlichen Temperatur allein in dem ganzen Volumen befindlich vorstellt. Es ist nämlich dann Entropie, Energie und Druck des Gesamtkörpers einfach gleich der Summe der entsprechenden (Partial-) Grössen, bezogen auf jeden einzelnen Bestandtheil.¹⁾ Beziehen wir im Folgenden den Index 1 auf die Dissociationsproducte, den Index 2 auf das unzersetzte Gas, so ist, da in der Masseneinheit des Gemenges die Massen μ und $1 - \mu$ der beiden Bestandtheile enthalten sind:

1) Siehe z. B. M. Planck, Wied. Ann. 19. p. 367 f. 1883.

Vermehrung der Entropie.

193

- $$(1) \quad s = \mu \cdot s_1 + (1 - \mu) \cdot s_2, \quad (2) \quad u = \mu \cdot u_1 + (1 - \mu) \cdot u_2,$$
- $$(3) \quad p = p_1 + p_2, \quad (4) \quad v = \mu \cdot v_1 = (1 - \mu) \cdot v_2.$$

Hierbei sind alle mit einem Index behafteten Grössen nur von zwei Variabeln (etwa Temperatur ϑ und Partialdruck p_1 , resp. p_2) abhängig.

Schreiten wir nun zur Bildung des oben gefundenen Ausdrückes $(\partial s / \partial \mu)_{u,v}$, so ergibt sich aus den letzten Gleichungen unter Beachtung des Umstandes, dass das vollständige Differenzial von s_1 und s_2 durch den Ausdruck $(du_1 + p_1 dv_1) / \vartheta$ und $(du_2 + p_2 dv_2) / \vartheta$ angegeben wird:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} = \left(s_1 - \frac{u_1 + p_1 v_1}{\vartheta} \right) - \left(s_2 - \frac{u_2 + p_2 v_2}{\vartheta} \right)$$

oder, wenn wir allgemein zur Abkürzung setzen:

$$\vartheta s - u - pv = w, \quad \left(\frac{\partial s}{\partial \mu} \right)_{u,v} = \frac{w_1 - w_2}{\vartheta}.$$

Wird also der gesammte Körper in einen beliebigen Zustand gebracht, der durch die Temperatur ϑ , den (Gesammt-) Druck p und den Zersetzungsgeschwindigkeitsgrad μ bestimmt ist, (wodurch natürlich auch w_1 und w_2 bestimmt sind), so wird, je nachdem w_1 grösser, kleiner oder gleich w_2 ist, die Zersetzung fortschreiten, abnehmen oder unverändert bleiben,

Betrachten wir von nun an lediglich den Fall des stabilen Gleichgewichtes:

$$(5) \quad w_1 = w_2.$$

Da die Grössen w_1 und w_2 nicht durch ϑ und $p = p_1 + p_2$ allein, sondern auch noch durch μ bestimmt werden, so liefert diese Gleichgewichtsbedingung nicht für jeden Werth von ϑ einen bestimmten Druck p (wie bei allen „nackten“ chemischen Reactionen), sondern das Gleichgewicht kann im allgemeinen für jedes Werthenpaar von ϑ und p bestehen, da sich, wenn ϑ und p willkürlich gegeben sind, der dem Gleichgewichtszustand entsprechende Werth des Zersetzungsgeschwindigkeitsgrades μ aus der Gleichung $w_1 = w_2$ ergibt. Der Begriff eines bestimmten Dissociationsdruckes oder einer bestimmten Zersetzungstemperatur kommt also hier ganz in Wegfall. (Vgl. unten p. 200.)

Da mithin jeder Gleichgewichtszustand hier von zwei

Variabeln abhängt, so ergibt sich Folgendes: Lässt man ein Gas sich in der Weise (unendlich langsam) dissociiren, dass in jedem Augenblick des Proesses thermodynamisches Gleichgewicht herrscht, so ist, damit der Verlauf des Proesses ein ganz bestimmter wird, noch eine Bedingung nach Belieben einfühbar, man kann z. B. die Dissociation bei constantem Druck p oder bei constanter Temperatur ϑ oder bei constantem Volumen V vornehmen, man kann auch die Veränderungen bei constantem Zersetzungsgang μ untersuchen u. s. w. Für jeden Fall gelten besondere Gesetze, die alle in den abgeleiteten Gleichungen enthalten sind. Wir stellen die wesentlichen derselben hier noch einmal zusammen. Zunächst:

$$w_1 = w_2,$$

oder vollständig differenziert:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_1}{\partial p_1} dp_1 = \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial w_2}{\partial p_2} dp_2.$$

Da aber nach den allgemeinen thermodynamischen Gleichungen¹⁾:

$$\frac{\partial w_1}{\partial \vartheta} = s_1, \quad \frac{\partial w_1}{\partial p_1} = -v_1; \quad \frac{\partial w_2}{\partial \vartheta} = s_2, \quad \frac{\partial w_2}{\partial p_2} = -v_2,$$

so haben wir:

$$(6) \quad (s_1 - s_2) d\vartheta = v_1 dp_1 - v_2 dp_2.$$

Nehmen wir dazu:

$$p = p_1 + p_2, \quad dp = dp_1 + dp_2,$$

so sehen wir, dass durch die Änderungen von ϑ und p die von p_1 und p_2 bestimmt sind. Daraus ergeben sich dann sogleich auch die Werthe der Differenziale von v_1 und v_2 , die ja immer in bestimmter Weise von ϑ und p_1 , resp. p_2 abhängen, und ebenso die von w_1 , w_2 , s_1 , s_2 . Endlich folgt noch der Zersetzungsgang μ aus der Gl. (4):

$$(7) \quad \mu = \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

und alle übrigen Functionen des Zustandes: v , u , s u. s. w.

Bemerkenswerth ist hier namentlich noch folgender Satz: Für $d\vartheta = 0$ ergibt sich aus (6):

1) Vgl. mit Rücksicht auf die oben gegebene Definition von w R. Clausius, Mechanische Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 215. Gl. (30) 1876.

Vermehrung der Entropie.

195

$$v_1 \cdot dp_1 - v_2 \cdot dp_2 = 0, \quad dp_1 : dp_2 = \frac{1}{v_1} : \frac{1}{v_2},$$

d. h. für die Dissociation bei constanter Temperatur gilt das Gesetz, dass die gleichzeitigen Aenderungen der Partialdrucke sich verhalten wie die Partialdichten.

Auch der Betrag der Wärmemenge, die man von aussen zuführen muss, um eine bestimmte Zustandsänderung hervorzubringen, ist durch diese Gleichungen vollständig bestimmt. Wir wollen aber auf die Berechnung derselben hier nicht näher eingehen, sondern ziehen es vor, die gefundenen Gesetze auf einen speciellen Fall anzuwenden, für welchen eine Prüfung ihrer Uebereinstimmung mit der Erfahrung möglich ist.

II. Abschnitt.

Dissociation vollkommener Gase.

Nehmen wir an, die unzersetzte Verbindung sowohl, als auch jedesmindeste ihrer Dissociationsproducte verhalte sich wie ein vollkommenes Gas — eine Voraussetzung, in der übrigens durchaus kein innerer Widerspruch liegt — so gilt zunächst für das specifische Volumen v_2 des unzersetzten Gases eine Gleichung von der Form:

$$v_2 = \frac{R\vartheta}{p_2}, \quad \text{wobei } R \text{ constant.}$$

Wenn nun durch die Zersetzung die Zahl der Moleküle n -facht wird, wobei n auch eine gebrochene Zahl sein kann (z. B. $n = \frac{s}{2}$ für die Dissociation von Wasserdampf: $2\text{H}_2\text{O}$ in $2\text{H}_2 + \text{O}_2$), so haben wir für das specifische Volumen v_1 der gemischten Dissociationsproducte:

$$v_1 = \frac{nR\vartheta}{p_1}.$$

Durch die Werthe von v_1 und v_2 ist auch der Zersetzungsgrad μ bestimmt vermöge der Gl. (7), welche für diesen Fall ergibt:

$$(8) \quad \mu = \frac{p_1}{p_1 + np_2}.$$

196

M. Planck.

Führen wir das specifische Volumen v des Gesamtkörpers und den Gesamtdruck p aus den Gleichungen (3) und (4) ein, so ergibt sich noch folgende Relation:

$$(9) \quad v = \frac{R\vartheta}{p} \cdot [1 + (n - 1)\mu].$$

Des weiteren erhalten wir für die specifische Energie der unzersetzen Verbindung, wenn mit c_v ihre Wärmecapacität bei constantem Volumen bezeichnet wird:

$$u_2 = c_v \cdot \vartheta + \text{Const.}$$

Was ferner die Wärmecapacität der Dissociationsproducte betrifft, so wollen wir uns hier mit der sehr einfachen, aber vielleicht nicht genau richtigen Annahme begnügen, dass die Atomwärme unveränderlich ist.¹⁾ Bedenkt man, dass die Masseneinheit der zersetzenen, wie der unzersetzenen Verbindung jedenfalls aus den nämlichen Atomen besteht, mögen dieselben in grösseren oder in kleineren Gruppen zu Molekülen vereinigt sein, so folgt, dass die Wärmecapacität in beiden Fällen die nämliche ist; mithin ergibt sich für die specifische Energie der Dissociationsproducte ebenfalls:

$$u_1 = c_v \cdot \vartheta + \text{Const.} \quad \text{Also die Differenz: } u_1 - u_2 = u_0,$$

wobei u_0 constant.

Die specifische Entropie s_1 endlich folgt aus der Differenzialgleichung:

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 \cdot dv_1}{\vartheta}$$

oder: $ds_1 = \frac{c_v \cdot d\vartheta}{\vartheta} + \frac{p_1 \cdot nR}{\vartheta} \cdot \left(\frac{d\vartheta}{p_1} - \frac{\vartheta \cdot dp_1}{p_1^2} \right)$

zu: $s_1 = (c_v + nR) \cdot \log \vartheta - nR \log p_1 + \text{Const.}$

Ganz ähnlich:

$$s_2 = (c_v + R) \cdot \log \vartheta - R \log p_2 + \text{Const}$$

Also die Differenz:

$$s_1 - s_2 = (n - 1) \cdot R \log \vartheta - R \cdot (n \log p_1 - \log p_2) + s_0.$$

In dem Werthe der Constanten s_0 hängt eine additive Grösse von den gewählten Maasseinheiten ab.

1) Nach Al. Naumann, Thermochemie. p. 76. 1882, wäre diese Annahme in bestimmter Weise zu modifizieren.

Vermehrung der Entropie.

197

Nun sind wir im Stande, die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (5) zu bilden:

$$w_1 - w_2 = \vartheta \cdot (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) - p_1 v_1 + p_2 v_2 = 0.$$

Dieselbe ergibt hier:

$$(n-1) \cdot R \vartheta \log \vartheta - R \vartheta \cdot (n \log p_1 - \log p_2) \\ + \vartheta s_0 - u_0 - (n-1) R \vartheta = 0.$$

Führen wir statt der Partialdrücke p_1 und p_2 ihre Summe: den Gesamtdruck p und ausserdem den Zersetzungsgeschwindigkeitsgrad μ aus der Gl. (8) ein, dividiren dann die Gleichung durch R und ϑ und setzen noch zur Abkürzung die Constanten:

$$n \log n + (n-1) - \frac{s_0}{R} = \log a, \\ \frac{u_0}{R} = \log b,$$

so ergibt sich schliesslich, wenn man statt der Logarithmen die Zahlen schreibt:

$$(10) \quad \frac{(1-\mu) \cdot [1 + (n-1)\mu]^{n-1}}{\mu^n} = a \cdot \frac{b^{\frac{1}{\vartheta}}}{s^{n-1}} \cdot p^{n-1}.$$

Durch diese Gleichung ist der Zersetzungsgeschwindigkeitsgrad μ im Zustand des Gleichgewichtes allgemein als Function von Temperatur und Druck gegeben. Da u_0 und s_0 nicht unmittelbar bekannt sind, so müssen die Constanten a und b durch den Versuch bestimmt werden.

Die Einführung von v aus (9) statt p ergibt:

$$(11) \quad \frac{1-\mu}{\mu^n} = a \cdot b^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \left(\frac{R}{v}\right)^{n-1},$$

welche Gleichung zur Bestimmung der Dissociation bei constantem Volumen von Nutzen ist.

Wenden wir uns nun noch zur Betrachtung zweier spezieller Fälle.

Erster Fall: $n = 1$, d. h. durch die Dissociation wird die Zahl der Moleküle gar nicht vermehrt; wir haben es also dann gar nicht mit einer Zersetzung im engeren Sinne, sondern nur mit einer Umsetzung der Moleküle zu thun. Das

bekannteste Beispiel hierfür dürfte sein die Zersetzung von Jodwasserstoff, die nach der Formel $2\text{HJ} = \text{H}_2 + \text{J}_2$ vor sich geht. Dann ergibt jede der beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{1 - \mu}{\mu} = a \cdot b^{\vartheta} \quad \text{oder: } \mu = \frac{1}{1 + ab^{\vartheta}},$$

d. h. der Zersetzunggrad ist nur von der Temperatur abhängig, er bleibt also ungeändert, wenn man das Gemisch bei konstanter Temperatur beliebig comprimirt oder ausdehnt. Von einer Dissociation bei konstanter Temperatur kann natürlich in diesem Falle nicht die Rede sein.

Der Zersetzunggrad wächst mit der Temperatur, er ist = 0 für $\vartheta = 0$. Merkwürdiger Weise erreicht aber μ niemals, auch nicht für die höchsten Temperaturen, den Werth 1, sondern bleibt stets unter dem Grenzwerth $1/(1 + a)$, die Zersetzung ist also niemals eine vollständige, sondern nähert sich mit steigender Temperatur einer angebbaren Grenze.

Bei der Prüfung der Gültigkeit dieser Gesetze für die Erscheinungen, welche die Dissociation von Jodwasserstoff darbietet, ist vor allem zu berücksichtigen, dass fremde Einflüsse, wie die chemische Wirkung von Glas, von Platin-schwamm oder die Anwesenheit von überschüssigem Jod oder Wasserstoff, ferner die bei höheren Temperaturen eintretende Zersetzung des Joddampfes, hier nicht in Frage kommen dürfen, ferner dass die abgeleiteten Gesetze nur für den Gleichgewichtszustand gelten, der oft erst nach sehr langer Zeit eintritt. Die Erfüllung dieser Bedingung wird am besten dadurch gesichert, dass man die Beobachtung doppelt macht, einmal ausgehend vom Jodwasserstoff, und einmal von einem Gemisch von Joddampf und Wasserstoff. Der Gleichgewichtszustand muss dann in beiden Fällen der nämliche sein.

Nach der Theorie ist nun der Zersetzunggrad bei konstanter Temperatur unabhängig vom Druck. Hautefeuille¹⁾ beobachtete eine ziemlich beträchtliche Zunahme der Zer-

1) P. Hautefeuille, Compt. rend. 64. p. 608. 704. 1867.

Vermehrung der Entropie.

199

setzung mit zunehmendem Druck bei der constanten Temperatur 440° C., indess hat Lemoine¹⁾ dazu bemerkt, dass dieses Resultat durchaus ungenau sei, wahrscheinlich weil der Eintritt des Gleichgewichtszustandes nicht abgewartet worden wäre. Nach seinen eigenen Versuchen bei 440° spricht sich Lemoine²⁾ sehr zweifelhaft über die Möglichkeit der Constatirung einer Veränderlichkeit des Zersetzunggrades mit dem Druck aus (der von 0,2 bis 4,5 Atmosphären variiert wurde), wenn er auch schliesslich eine geringe Abnahme der Zersetzung mit wachsendem Drucke für wahrscheinlicher hält. Jedenfalls kann man hieraus keinen Einwand gegen die Theorie herleiten, um so weniger, als die doppelte Beobachtung (ausgehend einmal von HJ, einmal von H + J) Differenzen ergab³⁾, die noch über die hier in Frage stehenden hinausgehen. Bei 350° , wo diese Ueber-einstimmung besser war, konnte überhaupt keine Veränderlichkeit des Zersetzunggrades mit dem Drucke wahrgenommen werden, ebensowenig für tiefere Temperaturen, für welche wegen der Langsamkeit des Verlaufes der Reaction der Gleichgewichtszustand nicht mehr mit Sicherheit constatirt werden konnte.

Nehmen wir nach den Versuchen von Lemoine für $350^{\circ} \mu = 0,19$, für $440^{\circ} \mu = 0,24$ an, — Werthe, die übrigens noch einigermassen unsicher sind, — so ergeben sich unter Zugrundelegung der Temperatur von -273° als absolutem Nullpunkt aus der letzten Gleichung die Werthe der Constanten:

$$\log a = 0,6075 - 1, \quad \log b = 636,8.$$

Daraus kann man für jede beliebige Temperatur den entsprechenden Zersetzunggrad berechnen und findet, dass für $\vartheta = \infty$, $\mu = 0,71$, d. h. die Zersetzung des Jodwasserstoffes im Gleichgewichtszustand überschreitet nie-

1) G. Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) 12. p. 183. Ann. p. 198. 1877.

2) G. Lemoine, l. c. p. 194 ff.

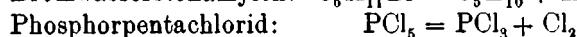
3) G. Lemoine, l. c. p. 190.

200

M. Planck.

mals den oberen Grenzwerth von ca. 71 Proc.; natürlich vorbehältlich der oben (p. 198) angeführten Bedingungen.

Zweiter Fall: $n = 2$, d. h. durch die Zersetzung wird die Zahl der Moleküle verdoppelt. Beispiele hierfür sind die Zersetzung von



u. a. m.¹⁾

Die Formel (10) liefert dann:

$$\frac{(1 - \mu) \cdot (1 + \mu)}{\mu^3} = a \cdot \frac{b^{\frac{1}{3}}}{g} \cdot p \quad \text{oder: (12)} \quad \mu = \frac{1}{\sqrt[3]{1 + \frac{ab}{g} \cdot p}}.$$

Der Zersetzunggrad μ ist also hier abhängig vom Druck (bei konstanter Temperatur), er nimmt zu, wenn der Druck abnimmt, für $p = \infty$ ist $\mu = 0$, für $p = 0$ ist $\mu = 1$, d. h. man kann die Verbindung bei konstanter Temperatur durch Abnahme des Druckes zur vollständigen Zersetzung bringen²⁾, oder, correcter gesprochen: Der stabile Gleichgewichtszustand, in welchem ohne äussere Einwirkungen keine Veränderung in der Natur eintreten kann, ist für verschwindenden Druck durch vollständige Zersetzung bedingt. Es scheint deshalb nicht unwichtig, die präzisere Ausdrucksweise besonders zu betonen, weil die Zersetzung bei niedrigen Drucken oft äusserst langsam fortschreitet und der Zustand des Gleichgewichtes daher praktisch manchmal gar nicht genau erreichbar sein wird.

Bei constantem Druck wächst μ mit der Temperatur, und zwar von 0 bis 1. Es gibt keine bestimmte Temperatur, die man mit grösserem Recht als „Zersetzungstemperatur“ im besonderen charakterisiren könnte, als irgend eine andere;

1) Naumann, Thermochemie. p. 115 ff. 1882.

2) Bestätigt durch Versuche von L. Troost, Compt. rend. 86. p. 832 u. 1395. 1878, an Untersalpetersäure.

Vermehrung der Entropie.

201

auch die, für welche $\mu = \frac{1}{2}$ ist, wird sonst durch keine besondere Eigenschaft ausgezeichnet.

Für die Dissociation bei constantem Volumen kann man sich der Gleichung (11) bedienen, welche für $n=2$ liefert:

$$\frac{1-\mu}{\mu^2} = ab^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{R}{v},$$

oder:

$$\mu = - \sqrt{\frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4ab^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot \frac{R}{v}}}}$$

Der Zersetzungsgang wächst mit steigender Temperatur von $\mu = 0$ bis $\mu = 1$, er wächst auch bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Volumen von 0 bis 1. — Endlich kann man auch die Veränderungen von Temperatur, Druck und Volumen bei constantem Zersetzungsgang μ aus diesen Gleichungen ableiten.

Wir wollen von ihnen noch eine kurze Anwendung zunächst auf die Dissociation der Unteralpetersäure machen und bedienen uns dazu der obigen Gleichung (12):

$$\mu = \frac{1}{\sqrt{\sqrt{\frac{1}{1 + \frac{ab^{\frac{1}{\vartheta}}}{\vartheta} \cdot p}}}}.$$

Zur Bestimmung der Constanten a und b wollen wir aus der Zahlenreihe, welche H. Deville und Troost¹⁾ nach ihren Versuchen über die Dissociation der Unteralpetersäure bei dem Druck von ungefähr einer Atmosphäre (747—764 mm) mitgetheilt haben, zwei beliebige herausgreifen, indem wir etwa für die Temperatur 26,7° den Zersetzungsgang $\mu = 0,1996$ und für die Temperatur 100,1° $\mu = 0,8923$ annehmen. Hieraus ergibt sich, ϑ vom absoluten Nullpunkt an gezählt und $p =$ dem mittleren Druck 755,5 mm gesetzt:

1) H. Saint-Claire Deville et L. Troost, Compt. rend. 64, p. 240, 1867. Aus den beobachteten Dampfdichten hat Naumann, l. c. p. 117, den Zersetzungsgang in Procenten, also 100μ , berechnet.

$$\log_{10} a = 0,4210 - 9 \quad \log_{10} b = 2869.$$

Mit diesen Werthen habe ich aus der letzten Gleichung für $p = 755,5$ die Zersetzunggrade der verschiedenen Temperaturen berechnet und mit den aus den Versuchen von H. Deville und Troost hervorgehenden Werthen zusammengestellt.

Temperatur $\vartheta = 273,4 +$	Zersetzunggrad μ berechnet	Zersetzunggrad μ beobachtet	Differenz beob. — ber.
26,7	0,1996	0,1996	0
35,4	0,2711	0,2565	-0,0146
39,8	0,3131	0,2923	-0,0208
49,6	0,4187	0,4004	-0,0183
60,2	0,5441	0,5284	-0,0157
70,0	0,6575	0,6557	-0,0018
80,6	0,7633	0,7661	+0,0028
90,0	0,8361	0,8488	+0,0122
100,1	0,8922	0,8922	0
111,3	0,9331	0,9267	-0,0064
121,5	0,9566	0,9623	+0,0057
135,0	0,9751	0,9869	+0,0118

Selbstverständlich liesse sich durch eine zweckmässigere Bestimmung der Constanten a und b eine bessere Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen erzielen. Die Brauchbarkeit unserer Formel muss sich aber nun weiter dadurch bewähren, dass die nämlichen Werthe von a und b auch für andere Drucke gelten. Ich habe hierbei die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie immer so gut gefunden, wie man es erwarten kann, nur für tiefere Temperaturen zeigen sich erheblichere Abweichungen. So ergibt z. B. die Formel für einen Druck $p = 101$ mm (also etwas über $1/8$ Atmosphäre) und die Temperatur $22,5^\circ$, welche ganz ausserhalb des oben betrachteten Temperaturintervalls liegt, die Zersetzung $\mu = 0,428$; während von Al. Naumann¹⁾ $\mu = 0,390$ beobachtet wurde. In der Nähe des Condensationspunktes wird die Formel unbrauchbar, wohl deshalb, weil dann die Be-

1) Naumann, l. c. p. 128. Chem. Ber. 11. p. 2045. 1878.

Vermehrung der Entropie.

208

dingung des vollkommenen Gaszustandes nicht mehr genügend erfüllt ist.

Ebenso lassen sich für den Zersetzungsgang der übrigen oben (p. 200) beispielsweise angeführten Verbindungen aus dem vorhandenen Beobachtungsmaterial Anwendungen der theoretischen Formeln herleiten; wir führen hier z. B. noch die Zahlen an, die sich für die Zersetzung des Joddampfes ergeben, verglichen mit den Resultaten von Fr. Meier und Crafts.¹⁾ Man erhält aus unserer letzten Dissociationsformel für:

$$\log a = 0,6306 - 4 \quad \log b = 6380$$

(berechnet aus zwei Beobachtungen) und den constanten Werth $p = 727,7$ mm folgende Zersetzungsgrade:

Temperatur $\vartheta = 273 +$	Zersetzungsgrad		Differenz beob. — ber.
	μ berechnet	μ beobachtet	
855	0,089	0,086	-0,003
940	0,145	0,145	0
1043	0,288	0,250	+0,012
1275	0,523	0,505	-0,018
1390	0,662	0,662	0
1468	0,740	0,731	-0,009
1600	0,838	—	—
2000	0,959	—	—

Die Uebereinstimmung ist befriedigend; für andere Drucke liegen noch keine Beobachtungen vor.

Höhere Werthe von n liefern aus der allgemein Dissociationsformel (10) etwas complicirtere Gesetze.

Kiel, Februar 1887.

1) Meier u. Crafts, Chem. Ber. 13. p. 851—873. 1880. Naumann, Thermochemie. p. 120.

VII. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie; von Max Planck.

Dritte Abhandlung.

Gesetze des Eintritts beliebiger thermodynamischer und chemischer Reactionen.

Einleitung.

Die folgende Abhandlung enthält eine Darlegung der Schlüsse, welche das Princip der Vermehrung der Entropie auf die Bedingungen des Eintritts solcher Reactionen zu ziehen gestattet, die mit beliebigen physikalischen und chemischen Veränderungen verbunden sind. Insbesondere ergeben sich daraus die Gesetze des physikalischen und chemischen Gleichgewichts eines Systems sich berührender Körper. Einige speciellere Fälle habe ich bereits in den beiden ersten Abhandlungen, die einen mehr vorbereitenden Charakter tragen, behandelt, es versteht sich jedoch, dass deren Inhalt im wesentlichen in dieser allgemeineren aufgeht; immerhin wird es mir im Hinblick darauf gestattet sein, mich in einigen schon früher erörterten Punkten etwas kürzer zu fassen.

Im ersten Abschnitt werden die fundamentalen Gleichungen entwickelt, welche die Richtung des Eintritts irgend einer Reaction, sowie die Bedingungen des Gleichgewichts zu erkennen gestatten — ihr Inhalt deckt sich der Sache nach vollständig mit der schon vor Jahren von J. W. Gibbs¹⁾ gegebenen, leider noch viel zu wenig bekannten Theorie; die beiden letzten Abschnitte enthalten Anwendungen jener Gleichungen auf die in Gasgemengen und verdünnten Lösungen vor sich gehenden Reactionen. Dieselben liefern im wesentlichen eine Bestätigung der von Guldberg und Waage begründeten Verwandtschaftslehre, welche sich mithin als eine strenge Folge des Entropieprincips herausstellt. Zugleich wird aber auch im einzelnen nachgewiesen, in welchem Zusammenhang die Guldberg - Waage'schen Affinitäts-

1) J. W. Gibbs, Trans. Conn. Acad. 3. p. 108, 343. 1874/78.

constanten, die bisher nur in derjenigen Gleichung eine Rolle spielten, für die sie eingeführt waren, mit den allgemeinen thermodynamischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe stehen. Dieser Zusammenhang ermöglicht es, den Begriff der Avidität in absolutem Sinne zu definiren, er vermittelt auch den Aufschluss über den Einfluss, welchen Temperatur und Druck auf den Eintritt einer Reaction haben. Schliesslich werden noch die nicht wenig zahlreichen scheinbaren Abweichungen besprochen, welche sich bei der Prüfung der Guldberg-Waage'schen Theorie durch die Erfahrung herausstellen, und die bekanntlich vor kurzem van't Hoff veranlasst haben, jener Theorie eine wesentlich modifirte Gestalt zu geben.

I. Abschnitt.

Allgemeine Gleichungen.

Durch jeden in der Natur stattfindenden Process wird die Summe der Entropien aller Körper, welche durch den Process irgendwelche Veränderungen erleiden, vergrössert. Dies ist das Princip der Vermehrung der Entropie, der einzige Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. Man kann dem Princip noch verschiedene andere Formen geben, aber keine lautet so einfach und gilt so unbeschränkt, als diese. Schon im Jahre 1865 wurde sie von R. Clausius¹⁾, der auch den Namen Entropie erfand, veröffentlicht, während das Verdienst, das Princip zum ersten mal für die Gesetze chemischer Erscheinungen (speciell Dissociation) verwertet zu haben, unzweifelhaft A. Horstmann²⁾ gebührt. Etwas später hat dann Gibbs in der schon oben erwähnten umfangreichen Abhandlung die Consequenzen des Princips zu einer vollständigen Theorie ausgearbeitet, die jedoch immer noch auf einer ziemlich allgemeinen Stufe stehen geblieben ist. In jüngster Zeit hat P. Duhem³⁾ ein beachtenswerthes Werk herausgegeben, in welchem er, von ähnlichen Gesichts-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 125. p. 353. 1865.

2) A. Horstmann, Lieb. Ann. 170. p. 192. 1873.

3) P. Duhem, *Le potentiel thermodynamique et ses applications*. Paris, Hermann 1886.

punkten ausgehend, eine Reihe von Gesetzen über den Eintritt chemischer Reactionen ableitet. Indess muss ich bemerken, dass Duhem die Allgemeinheit des Entropieprincips nicht erfasst hat. Wenn derselbe in der Einleitung zu seinem Buche¹⁾, sich gegen Clausius, Horstmann und Lord Rayleigh wendend, sagt: „Die Giltigkeit des Princips der Entropievermehrung ist einer Beschränkung unterworfen, sie erstreckt sich nur auf ein Körpersystem, welches keine Wärme oder lebendige Kraft oder Arbeit aus dem umgebenden Mittel aufnimmt oder dahin abgibt. Nähme man auf diese Beschränkung keine Rücksicht, so könnte das genannte Princip zu Fehlschlüssen führen“, so beruht dieser Einwurf auf einem principiellen Missverständniss. Denn das Entropieprincip verlangt nicht etwa, dass die Entropie jedes einzelnen Körpers durch irgend eine in der Natur eintretende Veränderung vergrössert wird, sondern nur, dass dies mit der Summe der Entropien aller Körper der Fall ist, welche durch den Process irgend welche Veränderungen erleiden. Dabei kann es sehr wohl vorkommen, dass die Entropie eines einzelnen Körpers sich vermindert, was z. B. immer der Fall ist, wenn dem Körper Wärme durch Leitung entzogen wird. (Dann ist nämlich die Entropieverminderung gleich dem Quotienten aus der entzogenen Wärmemenge und der Temperatur des Körpers.) Wenn nun ein Körpersystem im Laufe eines Processes Wärme aus dem umgebenden Mittel aufnimmt oder an dasselbe abgibt, so wird sich daher die Entropie jenes Mittels entsprechend ändern, und diese Entropieänderung muss naturgemäss eben sowohl als Glied in die Summe aller Entropieänderungen mit aufgenommen werden, wie die irgend eines anderen an dem Process beteiligten Körpers. Die Vernachlässigung dieses Gliedes ist es vermutlich, welche Duhem zu seinem Einwurf gegen das Princip verleitet hat.

Da es nach dem Gesagten für die Beurtheilung der Bedingungen des Eintritts einer Reaction im wesentlichen darauf ankommt, in welcher Weise der Werth der Entropien

1) P. Duhamel, l. c. p. IV.

Vermehrung der Entropie.

465

durch sie beeinflusst wird, so wenden wir uns zunächst zur Untersuchung der Grössen, welche diese Function bestimmen. Der Ausdruck der Entropie eines Systems von Körpern, oder, was dasselbe ist, die Summe der Entropien der einzelnen Körper, hängt natürlich von dessen Zustand ab, d. h. von dem Inbegriff der Massen, Dichtigkeiten, Temperaturen, inneren Zusammensetzungen aller Körper des Systems. Wir wollen im Folgenden durchweg annehmen, dass im ganzen System überall eine gemeinsame (absolute) Temperatur ϑ und ein gemeinsamer Druck p herrscht. Das System bestehে nun aus mehreren (speciell einem einzigen) homogenen (d. h. in allen messbaren Raumtheilen gleichartigen) sich berührenden Körpern, deren innere Zusammensetzung eine ganz beliebige sein kann. Dann wird die Entropie eines einzelnen Körpers ausser von ϑ und von p nur noch von seiner Masse und seiner natürlichen Zusammensetzung abhängen.

Ist ein solcher homogener Körper ein chemisch einfacher Stoff, oder eine chemische Verbindung, oder eine Molecülverbindung nach festen Gewichtsverhältnissen (z. B. Krystallwasserverbindung) oder auch nur ein Aggregat von Molecülen, die nach unveränderlichen Gewichtsverhältnissen durcheinander gemischt sind, im übrigen aber mit ganz beliebigen Kräften aufeinander wirken, so genügt es zur Bestimmung einer Zustandsänderung des Körpers offenbar, ausser den Änderungen von Temperatur und Druck die seiner Gesamtmasse zu kennen; denn solange er jene vorausgesetzte Eigenschaft behält, bleibt seine innere Zusammensetzung ungeändert.¹⁾ Stellt aber der Körper ein Aggregat (Lösung, Mischung) von mehreren nach veränderlichen Verhältnissen durcheinander gemischten Stoffen dar, so ist die innere Zusammensetzung variabel, und um den Zustand, also auch den Werth der Entropie zu bestimmen, ist die Kenntniss

1) Es wäre gewiss von Nutzen, für solche nach constanten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Körper einen besonderen Namen zu besitzen, da sich der beschriebene Begriff durchaus nicht mit dem der chemischen Zusammensetzung (im Gegensatz zur physikalischen) deckt. Ich beschränke mich indess darauf, einfach von constanter Zusammensetzung zu sprechen.

der Gewichtsmenge erforderlich, mit welcher jeder einzelne Stoff in dem ganzen Körper vertreten ist. Diese Unterscheidung zwischen constant zusammengesetzten und variabel zusammengesetzten Körpern ist höchst wesentlich, auf ihr beruht eine ganze Reihe von Erscheinungen, die für den Verlauf einer Reaction charakteristisch sind.

Zur Bezeichnung des allgemeinen Falles wollen wir annehmen, der (homogene) Körper sei aus einer Anzahl chemisch einfacher Stoffe oder chemischer Verbindungen (z. B. Wasser, gelösten Salzen, Säuren, absorbierten Gasen) zusammengesetzt, denen die constanten Molekulargewichte m, m_1, m_2, \dots zukommen. Der Zustand des Körpers ist dann vollständig gegeben, wenn außer Temperatur und Druck noch die Zahl der Moleküle bekannt ist, mit der ein jeder Stoff in den Körper eingeht. Nennen wir dieselben n, n_1, n_2, \dots , so ist Masse und Zusammensetzung des Körpers vollständig durch folgendes Symbol definiert:

$$n \cdot m, n_1 \cdot m_1, n_2 \cdot m_2, \dots$$

So z. B. bezeichnet:

$$n \cdot H_2O, n_1 \cdot Na_2SO_4, n_2 \cdot NaNO_3, n_3 \cdot H_2SO_4, n_4 \cdot HNO_3$$

eine homogene Lösung, bestehend aus n Molekülen Wasser, n_1 Molekülen Natriumsulfat, n_2 Molekülen Natriumnitrat u. s. w. Ob diese Zusammensetzung einem Gleichgewichtszustand entspricht oder nicht, ist hier gleichgültig. Ferner bedeutet:

$$n \cdot JH, n_1 \cdot H_2, n_2 \cdot J_2, n_3 \cdot J$$

ein homogenes Gemenge von n Molekülen Jodwasserstoff, n_1 Molekülen Wasserstoff, n_2 doppelatomigen und n_3 einatomigen Molekülen Joddampf. Oder:

$$n \cdot Pd, n_1 \cdot H_2$$

bedeutet ein Quantum (n Moleküle) Palladium, welches n_1 Moleküle Wasserstoff absorbiert enthält. In dieser Weise lässt sich offenbar jeder homogene Körper von beliebiger Zusammensetzung durch ein eindeutiges Symbol darstellen. Wenn in einem speciellen Falle der Körper „constant zusammengesetzt“ ist, dann reducirt sich natürlich die Zahl der verschiedenen Variablen n auf eine einzige.

Besteht nun das betrachtete System aus mehreren be-

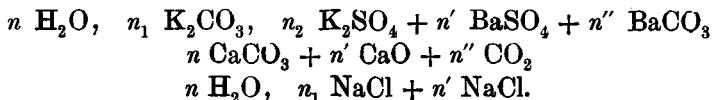
Vermehrung der Entropie.

467

liebig zusammengesetzten homogenen Körpern, die sich gegenseitig berühren, so lässt sich das System offenbar stets durch folgendes Symbol vollständig definiren:

$$nm, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots + n' m', n'_1 m'_1, n'_2 m'_2, \dots \\ + n'' m'', n''_1 m''_1 \dots$$

Die Grössen m bedeuten wieder die Molekulargewichte, n die Molekülezahlen. Hierbei bilden immer die nur durch ein Komma getrennten Stoffe zusammen einen homogenen Körper, während jedes $+$ Zeichen einem besonderen, von den anderen durch eine bestimmte Berührungsfläche getrennten Körper entspricht. Die einzelnen Körper sind durch Striche, die einzelnen Stoffe innerhalb eines Körpers durch Ziffern unterschieden. Unmittelbar verständlich ist demnach die Bedeutung folgender Symbole:



Der Aggregatzustand eines jeden Körpers wird oft ohne besondere Angabe erkennbar sein; so sind im ersten Beispiel die Bariumsalze fest, im zweiten die Kohlensäure gasförmig, im dritten das Kochsalz (in Berührung mit wässriger Lösung) fest zu denken. Wenn es aber nöthig wird, Zweideutigkeiten zu vermeiden, so kann man sich mit Vortheil der von Ostwald¹⁾ vorgeschlagenen Bezeichnung bedienen, indem die Molekulargewichte fester Körper durch Balkenschrift, flüssiger durch gewöhnliche Schrift, gasförmiger durch Cursivschrift gekennzeichnet werden. Demnach bezeichnet der Ausdruck:



n Moleküle Eis in Berührung mit n' Molekülen flüssigem Wasser und n'' Molekülen Wasserdampf. Aehnlich bedeutet:



eine Lösung von n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Aether in Berührung mit einem Dampfgemisch der beiden Substanzen. Die Anwendung dieser Symbole erleichtert wesent-

1) Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie. 2. p. 28. 1886.

lich den Ueberblick über die Allgemeinheit der in Betracht kommenden Reactionen.

Ist ausser der Zusammensetzung noch die Temperatur ϑ und der Druck p gegeben, so ist der Zustand des Systems bekannt, und die Entropie eines Körpers S stellt sich dar als bestimmte Function von $\vartheta, p, n, n_1, n_2 \dots$, welche Grössen wir in der Folge immer als die unabhängigen Variablen betrachten werden.

Bei so gegebenem Zustand des Systems fragt es sich nun, ob und nach welcher Richtung in der Natur eine Veränderung im System eintritt, vorausgesetzt, dass man dasselbe sich ganz selbst überlässt. Nehmen wir an, es fände eine solche Veränderung statt. Um die Allgemeinheit dieses Vorgangs in keinerlei Weise zu beschränken, wollen wir voraussetzen, dass durch ihn alle Variablen des Systems in gewisser Weise verändert werden, dass auch währenddem eine gewisse Wärmemenge aus dem umgebenden Medium in das System übergeht, oder umgekehrt. Dann wird nach dem Entropieprincip die Summe der Entropien aller irgendwie veränderten Körper vergrössert, also:

$$\delta S + \delta S' + \delta S'' + \dots + \delta \sigma > 0,$$

wobei $S, S', S'' \dots$ die Entropien der einzelnen homogenen, sich berührenden Körper des Systems, σ die des umgebenden Mediums bezeichnet. Wir wollen im Folgenden für die Summirung über die verschiedenen Körper des Systems immer das Zeichen \sum anwenden, sodass wir schreiben können:

$$\sum \delta S + \delta \sigma > 0.$$

Nennen wir zur Berechnung von $\delta \sigma$ die aus dem umgebenden Medium an das System abgegebene Wärme (in mechanischem Maasse) δQ , so ist:

$$\delta \sigma = - \frac{\delta Q}{\vartheta}.$$

Aber nach dem ersten Hauptsatz ist:

$$\delta Q = \sum (\delta U + p \delta V),$$

wenn U die Energie, V das Volumen eines der Körper bedeutet. Daher haben wir schliesslich:

Vermehrung der Entropie.

469

$$\sum \left(\delta S - \frac{\delta U + p \delta V}{\vartheta} \right) > 0.$$

Entropie, Energie und Volumen eines Körpers sind bestimmte Functionen von $\vartheta, p, n, n_1, n_2 \dots$. Daher können wir auch schreiben:

$$\begin{aligned} \sum \delta \vartheta \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta} - \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial V}{\partial \vartheta} \right) + \delta p \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial p} - \frac{\partial U}{\partial p} + p \frac{\partial V}{\partial p} \right) \\ + \delta n \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial n} - \frac{\partial U}{\partial n} + p \frac{\partial V}{\partial n} \right) + \dots > 0. \end{aligned}$$

In dem Summenglied sind die Coefficienten von $\delta \vartheta$ und von $\delta p = 0$, weil allgemein:

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta},$$

vorausgesetzt, dass die Aenderungen von S, U und V nur durch Temperatur- und Druckänderungen (nicht aber durch solche der Zusammensetzung) hervorgerufen werden. Setzen wir ferner zur Abkürzung die Function¹⁾:

$$S - \frac{U + p \cdot V}{\vartheta} = \Phi,$$

so bleibt übrig die Ungleichung:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots > 0.$$

Dieselbe lautet in Worten: die Richtung eines Processes, der im System von selber eintritt, ist immer derartig, dass die von den Aenderungen der Grössen n herrührende Veränderung der Function $\Sigma \Phi$ positiv ist. (Diese Veränderung darf übrigens nicht verwechselt werden mit der totalen Veränderung derselben Function, die ausserdem noch durch $\delta \vartheta$ und δp bedingt ist.)

Hieraus folgt der fruchtbare Satz: Gleichgewicht wird immer dann bestehen, wenn der Zustand des Systems die Bedingung erfüllt, dass für alle denkbaren Veränderungen der Variablen n die Function $\Sigma \Phi$ nicht mehr wachsen kann, d. h. ein Maximum besitzt; denn dann kann nach dem vorigen

1) In meinen beiden ersten Abhandlungen habe ich statt Φ die Function $W = \vartheta \cdot \Phi$ benutzt.

470

M. Planck.

Satz kein Process in der Natur eingeleitet werden. Die Bedingung des Gleichgewichts lautet demnach:

$$\sum \frac{\partial \Phi}{\partial n} \delta n + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} \delta n_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} \delta n_2 + \dots = 0,$$

wobei die δn nicht, wie früher, eine bestimmte, sondern eine beliebige virtuelle Veränderung bezeichnen. In dieser Gleichung sind alle späteren Sätze enthalten. Ob das Gleichgewicht mehr oder weniger stabil ist, hängt davon ab, ob und welche andere Maxima von $\Sigma \Phi$ noch existieren (Ueberkühlte Zustände, übersättigte Lösungen, explodirbare Körper u. s. w.)

Fassen wir also eine beliebige unendlich kleine virtuelle Zustandsänderung ins Auge, so haben wir zunächst nach den gleichzeitigen Änderungen der Molekulzahlen n zu fragen, und zwar kommt es nach der letzten Gleichung nicht auf die absoluten Werthe der Variationen δn , sondern nur auf deren Verhältniss an. Setzen wir daher allgemein:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n'_1 : \dots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \dots : \nu' : \nu'_1 : \dots,$$

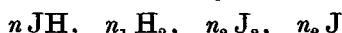
wobei die Grössen ν endliche Zahlen sein mögen, so dürfen wir für δn das entsprechende ν in die Gleichgewichtsbedingung einsetzen. Wir wollen in Zukunft für die ν immer die einfachsten ganzen Zahlen nehmen, welche das Verhältniss der Zahlen der sich gleichzeitig umsetzenden Moleküle bezeichnen, positiv oder negativ, je nachdem die Molekülzahl des betreffenden Stoffes durch die Reaction vermehrt oder vermindert wird. Lassen wir z. B. in der homogenen Lösung:



1 Molekül Natriumsulfat sich mit 2 Molekülen Salpetersäure in Natriumnitrat und Schwefelsäure umsetzen, so haben wir für diese Zustandsänderung:

$$\nu = 0 \quad \nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 2 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu_4 = -2.$$

Nehmen wir ferner in dem homogenen Gasgemisch:



eine Zustandsänderung an, bestehend aus der Zersetzung zweier Moleküle Jodwasserstoff in je 1 Molekül Wasserstoff und Joddampf, so ist zu setzen:

$$\nu = -2 \quad \nu_1 = 1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 0.$$

Vermehrung der Entropie.

471

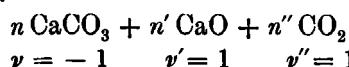
Eine anderweitige Reaction erhalten wir, wenn sich das doppeltatomige Molecül Joddampf in zwei einatomige zersetzt.

Dann ist: $\nu = 0 \quad \nu_1 = 0 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = 2$.

Oder: in dem System von drei homogenen Körpern:



haben wir: $\nu = 0, \nu_1 = 1, \nu_2 = -1, \nu' = 1, \nu'' = -1$ für eine möglicherweise eintretende unendlich kleine Reaction; ferner in dem System:



(Zersetzung des Calciumcarbonats); und in dem System:



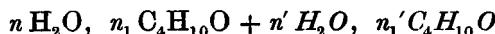
$\nu = 0, \nu_1 = 1, \nu' = -1$ (Auflösung eines Moleküls Salz.)

Das folgende System:



gestattet drei verschiedenartige Zustandsänderungen, einmal: $\nu = -1, \nu' = 1, \nu'' = 0$ (Schmelzen des Eises), dann: $\nu = 0, \nu' = -1, \nu'' = 1$ (Verdampfen des Wassers), endlich: $\nu = -1, \nu' = 0, \nu'' = 1$ (Sublimiren des Eises). Wenn Gleichgewicht bestehen soll, so muss für jede einzelne der Änderungen die abgeleitete Bedingungsgleichung gelten.

In dem System schliesslich:



kann man entweder annehmen:

$\nu = -1, \nu_1 = 0, \nu' = 1, \nu'_1 = 0$ (Verdampfen von Wasser aus der Lösung), oder: $\nu = 0, \nu_1 = -1, \nu' = 0, \nu'_1 = 1$ (Verdampfen von Aether aus der Lösung.)

Man sieht: wie gross auch die Zahl der Körper und wie complicirt ihre Zusammensetzung ist, so lässt sich doch für jede beliebige Zustandsänderung auf systematischem Wege ein gleichförmiger Ausdruck gewinnen, und wenn auch diese Art der Darstellung für einfachere Fälle etwas schwerfällig erscheinen mag, so trägt sie doch den Vorzug in sich, die scheinbar verschiedenartigsten unter dieselben Gesetze zusammenzufassen. Denn für jedes der aufgestellten Werthesysteme der ν gilt nun die nämliche Gleichgewichtsbedingung, die man durch Substitution der ν statt der δn erhält:

472

M. Planck.

$$(I) \quad \sum \nu \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \dots = 0$$

zu erstrecken über alle homogenen Körper des Systems. Wenn in dem System verschiedenartige Reactionen möglich sind, wie wir in einigen Beispielen ausgeführt haben, so muss natürlich diese Gleichung für jede einzelne derselben Gültigkeit besitzen. Diese Bedingung entspricht ganz dem Umstände, dass die Gleichgewichtsbedingung irgend eines mechanischen Systems in ebenso viele einzelne Gleichungen zerfällt, als Grade von Bewegungsfreiheit in dem System vorhanden sind.

Die soeben abgeleitete Gleichung umfasst sonach alle Fälle des thermodynamischen und des chemischen Gleichgewichts. Hieran möge sich noch eine allgemeine Bemerkung schliessen. Man leitet häufig die Bedingungen des Gleichgewichts eines Körpersystems, beziehungsweise die Relationen, welche im Gleichgewichtszustand zwischen verschiedenen Variablen des Systems bestehen, aus der Betrachtung gewisser umkehrbarer Kreisprocesse her, die man sich je nach den Eigenschaften des behandelten Falles den zu erreichenden Zwecken gemäss construirt denkt und dann der Prüfung durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in der Clausius'schen Form unterwirft. Diese Methode führt zwar immer zum Ziele, sie muss aber in jedem besonderen Falle wieder auf andere Weise angewendet werden. Die Gleichung (I) enthält jedoch alles, was je durch Betrachtung umkehrbarer Kreisprocesse gefolgert werden kann, sie ist also fähig, jene Methode vollständig zu ersetzen. Denn durch keinen Kreisprocess, und wäre er noch so künstlich ersonnen, kann je die Erkenntniss einer Wahrheit vermittelt werden, die etwas Neues, von dem Entropieprincip Unabhängiges lehrte.

Zur Anwendung der Gleichung (I) auf bestimmte Fälle ist es nötig, die Function Φ für jeden der in Betracht kommenden Körper in ihrer Abhängigkeit von den Variablen $\vartheta, p, n, n_1, n_2 \dots$ zu kennen, und auf die Gewinnung dieser Kenntniss zielen im wesentlichen die Untersuchungen der folgenden Abschnitte. Was zunächst die Abhängigkeit von

Vermehrung der Entropie.

473

ϑ und p betrifft, so geht dieselbe schon aus den allgemeinen Grundsätzen der Thermodynamik hervor und lässt sich so einfach darlegen, dass wir ihre Ableitung noch am Schlusse dieses Abschnitts geben wollen. Nach der Definition p. 469 ist nämlich für irgend einen der homogenen Körper:

$$\begin{aligned} d\Phi &= d\left(S - \frac{U + pV}{\vartheta}\right) \\ &= dS - \frac{dU + pdV}{\vartheta} + \frac{U + pV}{\vartheta^2} \cdot d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} \cdot dp. \end{aligned}$$

Lassen wir nun die Änderung von Φ hervorgegangen sein lediglich aus Änderungen von ϑ und p , so ist:

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta},$$

folglich: $d\Phi = \frac{U + pV}{\vartheta^2} d\vartheta - \frac{V}{\vartheta} dp,$

und daraus folgt unmittelbar:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial\vartheta} = \frac{U + pV}{\vartheta^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial\Phi}{\partial p} = -\frac{V}{\vartheta}.$$

Diese Gleichungen werden uns dazu dienen, die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Temperatur und Druck zu bestimmen.

II. Abschnitt.

Körper von konstanter Zusammensetzung.

Nehmen wir zunächst den Fall, dass in dem betrachteten System ein oder mehrere Körper von „konstanter Zusammensetzung“ vorkommen. (p. 465). Wir bezeichnen als „Körper“ hier, wie durchgängig, nicht die einzelnen chemischen Stoffe, sondern die ganzen zusammengesetzten homogenen Substanzen von bestimmter geometrischer Form und Grösse.) Ein solcher Körper besteht nur aus einer Art von Molekülen (oder Molekülgruppen nach festen Verhältnissen gemengt), seine innere Zusammensetzung ist constant, und sein Zustand hängt ausser von Temperatur und Druck nur von seiner Gesamtmasse ab. Daher gibt es für ihn auch nur ein einziges n , wodurch eben seine Masse bestimmt wird. Da nun die Function Φ nach der allgemeinen Definition

p. 469 jedenfalls proportional der Masse ist, so haben wir für einen constant zusammengesetzten Körper:

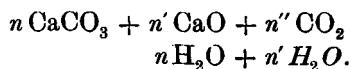
$$\Phi = n \cdot \varphi, \text{ wobei } \varphi = s - \frac{u + p v}{s},$$

wenn wir mit s , u , v die Entropie, die Energie und das Volumen der Einheit des Molekulargewichts bezeichnen — Functionen, die in dem betreffenden Falle nur von Temperatur und Druck abhängen können. Nun haben wir: $\partial \Phi / \partial n = \varphi$. Der ganze Beitrag also, den ein solcher Körper in die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (I) liefert, reducirt sich auf das eine Glied $n \cdot \varphi$, welches, da n eine reine Zahl ist, nur von s und p abhängt. Daher ist der Einfluss, den die Gegenwart eines Körpers von constanter Zusammensetzung auf das Gleichgewicht des Systems ausübt, ganz unabhängig von seiner Masse. Diesem Satze entspricht das von Guldberg und Waage aufgestellte Gesetz: „Die wirksame (active) Masse eines festen Stoffes (z. B. Bariumsalz) in einer Lösung ist constant.“ Aber nicht nur feste, sondern auch flüssige oder gasförmige Körper üben diesen constanten Einfluss auf das Gleichgewicht des Systems, falls sie nur constant zusammengesetzt sind.

Ein specieller Fall der eben gemachten Annahme ist der, dass im ganzen Körpersystem überhaupt nur Körper von constanter Zusammensetzung vorhanden sind. Das Symbol eines solchen Systems ist:

$$n m + n' m' + n'' m'' + \dots,$$

indem jedem Körper nur ein einziges n entspricht. Beispiele hierfür sind die Systeme:



Eine Zustandsänderung eines solchen Systems habe ich in meiner ersten Abhandlung¹⁾ als „nackte chemische Reaction“ bezeichnet und deren Eigenthümlichkeiten ausführlich entwickelt; hier mögen daher nur einige Worte genügen. Die gleichzeitigen Änderungen der Molekülezahlen sind:

$$\delta n : \delta n' : \delta n'' : \dots = v : v' : v'' : \dots$$

¹⁾ Planck, Wied. Ann. 30. p. 562. 1887.

Vermehrung der Entropie.

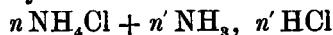
475

Daher erhalten wir aus der Gleichgewichtsgleichung (I) ebenso wie oben:

$$(II) \quad \nu\varphi + \nu'\varphi' + \nu''\varphi'' + \dots = 0,$$

wobei die den einzelnen Körpern entsprechenden Functionen φ wie auf voriger Seite definiert sind und nur von Temperatur und Druck abhängen. Die Grössen ν sind, wie überall, die Wertigkeitszahlen, nach denen sich die Moleculargewichte umsetzen, positiv oder negativ, jenachdem die Zahl der Moleküle durch die Reaction vermehrt oder vermindert wird.

Die Gleichgewichtsbedingung spricht demnach eine bestimmte Relation zwischen ϑ und p aus, d. h. jeder beliebigen Temperatur entspricht ein ganz bestimmter Gleichgewichts(„neutraler“) Druck, und umgekehrt. Ist diese Bedingung in der Natur erfüllt, so besteht Gleichgewicht unter allen Umständen, bei beliebigen Gewichtsverhältnissen der Körper, ist sie aber nicht erfüllt, so geht die Reaction bis zur vollständigen Beendigung vor sich. Die Gültigkeit dieses Gesetzes ist in zahlreichen einzelnen Fällen erkannt worden, für chemische Wirkungen zuerst von Debray¹⁾, welcher fand, dass die Zersetzung von CaCO_3 (isländischem Kalkspath) aufhört, sobald der Dissociationsdruck eine bestimmte, nur von der Temperatur abhängige Höhe erreicht. Unterhalb dieses Druckes ist also die Zersetzung vollständig, oberhalb (bei derselben Temperatur) der umgekehrte Vorgang: die Verbindung. Dasselbe Gesetz gilt jedesmal, wenn die innere Zusammensetzung der Körper constant ist. Dabei braucht ein solcher Körper von constanter Zusammensetzung keine chemische Verbindung zu sein, er kann z. B. auch ein physikalisches Gemenge vorstellen, wenn nur dessen Zusammensetzung constant ist. Nehmen wir z. B. das aus 2 Körpern bestehende System:



(fester Salmiak in Berührung mit einem Gemenge von Ammoniak und Chlorwasserstoffgas in äquivalenten Mengen), so bleibt bei eintretender Reaction (Zersetzung) die innere Zusammensetzung jedes Körpers constant, es gilt also das

1) Debray, Compt. rend. 64. p. 603. 1867.

Debray'sche Gesetz in vollem Umfange. Sind aber NH_3 und HCl nicht in äquivalenten Mengen zugegen, so verändert sich die Zusammensetzung des Gemenges mit fortschreitender Zersetzung, folglich treffen dann die Bedingungen des „nackten chemischen“ Prozesses nicht mehr zu. Ebenso wenig gilt das Debray'sche Gesetz für die Dissociation gasförmiger Körper, denn hier vereinigt sich das ganze System (unzersetzte Verbindung und Dissociationsprodukte) zu einem Körper, dessen innere Zusammensetzung durch die Reaction verändert wird. Für die physikalischen Vorgänge des Verdampfens, Schmelzens, Sublimirens, ebenso für den Übergang eines Körpers in eine allotrope Modification gilt dasselbe unter denselben Bedingungen. So haben wir für das System zweier Körper $n \text{H}_2\text{O} + n' \text{H}_2\text{O}$ (Wasser und Wasserdampf) $v = 1$, $v' = -1$, also die Gleichgewichtsbedingung: $\varphi - \varphi' = 0$; anders geschrieben:

$$s - \frac{u + p v}{\vartheta} = s' - \frac{u' + p v'}{\vartheta}.$$

Diese Gleichung enthält die Gesetze der gesättigten Dämpfe.¹⁾

Die bekannten Eigenschaften der Function φ gestatten es unmittelbar, den Einfluss anzugeben, welchen eine Änderung der Temperatur auf die Bedingungen des Gleichgewichts ausübt. Differenziieren wir nämlich die Gleichgewichtsgleichung (II): $v\varphi + v'\varphi' + v''\varphi'' + \dots = 0$ nach ϑ , wobei p (der neutrale Druck) als Function von ϑ allein anzusehen ist, so ergibt sich:

1) Planck, Gleichgewichtszustände isotroper Körper, München 1880, p. 39. Statt dessen findet sich übrigens in der Untersuchung von R. v. Helmholtz über die Änderungen des Gefrierpunkts, Wied. Ann. 30, p. 402. 1887, ein anderes, abweichendes Gesetz ausgesprochen, das ich nur auf eine unrichtige Anwendung der Lehre von der freien Energie zurückführen kann: „Wenn zwei Zustände eines Körpers in gegenseitiger Beziehung vorkommen, so müssen sie gleiche freie Energie besitzen.“ Schreiben wir nämlich die obige Gleichung in der Form: $(u - \vartheta s) - (u' - \vartheta s') = p(v - v')$, so ist ersichtlich, dass die Differenz der freien Energien keineswegs gleich 0 ist, sondern vielmehr gleich der äusseren Arbeit — ein Satz, der für den Verdampfungsprozess im wesentlichen schon im Jahre 1875 von Maxwell, Nature, 11. p. 358 abgeleitet worden ist. Vgl. auch Clausius, Wied. Ann. 9. p. 356. 1880.

Vermehrung der Entropie.

477

$$\nu \cdot \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \right) + \nu' \cdot \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \varphi'}{\partial p} \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \right) + \dots = 0,$$

oder mit Berücksichtigung der p. 473 entwickelten Relationen, wenn man darin φ statt Φ setzt, d. h. durch n dividirt:

$$(\nu u + \nu' u' + \dots) + p \cdot (\nu v + \nu' v' + \dots) = \vartheta \cdot \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (\nu v + \nu' v' + \dots)$$

Die linke Gleichungsseite ist die (negative) Reactionswärme, d. h. die Wärmemenge, welche von aussen aufgenommen wird, wenn sich bei der Temperatur ϑ und dem Drucke p in dem System ν Moleküle des ersten Körpers, ν' Moleküle des zweiten Körpers u. s. w. bilden (ν positiv oder negativ). Dieselbe besteht aus zwei Theilen: der Zunahme der inneren Energie und der geleisteten äusseren Arbeit. Die rechte Seite enthält die Temperatur, den Differentialquotienten des neutralen Druckes nach der Temperatur und die durch die genannte Reaction hervorgerufene Vergrösserung des Gesamtvolumens. Für physikalische Zustandsänderungen ist diese Gleichung zuerst von Clausius¹⁾, für chemische (Verdampfung von Salmiak) zuerst von Horstmann²⁾ angewendet worden.

Eine durchgehende Bestätigung haben die hier und in meiner ersten Abhandlung über die Eigenschaften „nackter chemischer“ Reactionen abgeleiteten Sätze unlängst gefunden durch die Untersuchungen von van't Hoff³⁾ über die „Umwandlungstemperatur“ eines Systems (Astrakanit, Calciumkupferacetat u. s. w.). Die van't Hoff'sche Umwandlungstemperatur ist nichts anderes, als die dem Atmosphärendruck entsprechende neutrale Temperatur; d. h. bei tieferer Temperatur verläuft die Reaction vollständig in einem bestimmten Sinn, bei höherer vollständig im entgegengesetzten Sinn, während bei der Umwandlungstemperatur selbst immer Gleichgewicht besteht, wie weit auch die Reaction vorgeschritten sein möge. Mit dem Druck wird sich aber auch die Umwandlungstemperatur ändern und zwar wird sie nach

1) Clausius, Pogg. Ann. 79. p. 368. 1850.

2) Horstmann, Berl. Ber. 2. p. 137. 1869.

3) van't Hoff u. van Deventer, Zeitsch. f. phys. Chem. 1. p. 165. 1887. Reicher, ibid. 221. 1887.

unserer letzten Gleichung zugleich mit dem Druck wachsen, wenn diejenige der beiden entgegengesetzten Reactionen, welche mit einer Vergrösserung des Gesamtvolumens verbunden ist, endothermisch (unter Wärmeaufnahme) verläuft. In gewissen Fällen wird es sogar möglich sein, durch entsprechende Aenderung des äusseren Druckes die Umwandlungstemperatur der Zimmertemperatur gleich zu machen, daher die chemische Zersetzung durch blosen Druck.¹⁾

Alle diese Sätze gelten für jede beliebige Reaction zwischen Körpern von constanter Zusammensetzung, wohin die physikalischen Processe des Schmelzens und Verdampfens ebensogut gehören, wie die complicirtesten chemischen Vorgänge zwischen solchen Körpern. Daher bilden diese „nackten“ chemischen Reactionen und die ihnen entsprechenden Gleichgewichtszustände einen natürlichen Gegensatz zu den übrigen, bei denen das Gleichgewicht nicht allein von Druck und Temperatur, sondern auch von der inneren Zusammensetzung, der Concentration, abhängt — ein Begriff, den wir bisher ganz entbehren konnten. Diese Processe werden wir in den folgenden Abschnitten betrachten.

III. Abschnitt.

Gemenge von vollkommenen Gasen.

Indem wir zur Aufstellung der Gleichgewichtsbedingungen für Körper von veränderlicher Zusammensetzung schreiten, betrachten wir zuerst den Fall eines Systems, das aus lauter vollkommenen Gasen besteht, wie es z. B. bei der Dissociation gasförmiger Verbindungen in der Natur auftreten kann. Ein solches System bildet im Gleichgewichtszustand einen einzigen homogenen Körper, dessen Symbol nach den p. 466 gemachten Festsetzungen folgende Form hat:

$$nm, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots$$

wobei m das Moleculargewicht, n die Zahl der Moleküle (Quotient aus Masse und Moleculargewicht) eines Gases bezeichnet. Die Berechnung der für das Gleichgewicht charakteristischen Function Φ wird durch die gemachte Annahme

1) Spring u. van't Hoff, Zeitschr. f. phys. Chem. 1. p. 227. 1887.

Vermehrung der Entropie.

479

ermöglicht, dass die Gase ein einfaches Gemenge miteinander bilden, d. h. dass ihre Mischung von keiner inneren Arbeitsleistung begleitet ist. Dann kann man bekanntlich alle thermodynamischen Functionen des Gemenges ableiten aus der Betrachtung der einzelnen Gase, indem jedes derselben bei der nämlichen Temperatur ϑ für sich allein das ganze Volumen V des Gemenges einnehmend gedacht wird. Dann sind also die Molecularvolumina der einzelnen Gase:

$$\frac{V}{n} = v, \quad \frac{V}{n_1} = v_1, \quad \frac{V}{n_2} = v_2, \dots$$

Jedem solchen Molecularvolumen eines Gases entspricht nach dem Gesetz von Boyle und Gay-Lussac ein bestimmter Druck (Partialdruck: π, π_1, π_2, \dots), und der Gesamtdruck p des Gemenges ist gleich der Summe aller Partialdrücke:

$$p = \pi + \pi_1 + \pi_2 + \dots$$

Ebenso ist die Gesamtenergie U und die Gesamtentropie S die Summe der entsprechenden, für die einzelnen Gase geltenden Partialgrössen. Daraus endlich berechnet sich Φ nach p. 469 als Function von $\vartheta, p, n, n_1, n_2, \dots$

Bestimmen wir also zunächst den Partialdruck π eines Gases von der Temperatur ϑ und dem Molecularvolumen $V/n = v$. Hierfür haben wir: $\pi \cdot v = R \cdot \vartheta$, wobei R eine Constante bedeutet, die nach dem Gesetz von Avogadro für alle vollkommenen Gase den nämlichen Werth hat. In dem absoluten Centimeter-Gramm-Secunde-Celsiusgrad-System ist, falls man $H_2 = 2$ setzt:

$$R = 828 \cdot 10^6 \text{ Dimension: } \frac{\text{Länge}^2 \cdot \text{Moleculargewicht}}{\text{Zeit}^2 \cdot \text{Temperatur}}.$$

Die Einheit des Moleculargewichts (bez. der Werth von H_2) ist vollständig willkürlich, da es sich ja nur um das relative Gewicht der Moleküle handelt. Man kann daher, unter Beibehaltung der Einheiten für Länge, Masse, Zeit und Temperatur, durch entsprechende Wahl des Maasses für das Moleculargewicht der Constanten R einen willkürlichen Werth zuertheilen, so z. B. den Werth 1. Dann wird eben die Einheit des Moleculargewichts so gewählt werden müssen, dass das Molecularvolumen 1 irgend eines Gases bei der absoluten Temperatur 1 den Druck 1 ausübt. Dadurch

wird das Maass des Moleculargewichts in der Weise von den übrigen Maasseinheiten abhängig, dass es von der Dimension ist: $\frac{\text{Zeit}^2 \cdot \text{Temperatur}}{\text{Länge}^2}$. Diese Wahl der Moleculargewichtseinheit hat offenbar den Vortheil für sich voraus, dass der constante Zahlencoëfficient R , den man sonst in allen Rechnungen mitführen muss, ganz in Wegfall kommt; wir wollen uns daher künftig dieses Maasssystems bedienen. Bei der Ausführung von Zahlenrechnungen kann man ja jeden Augenblick auf die gewöhnlichen Maasseinheiten zurückgehen, indem nur zu bedenken ist, dass H_2 hier nicht = 2, sondern = $2 : (828 \cdot 10^6) = 242 \cdot 10^{-10}$ angenommen ist. In vielen Fällen, wo es nur auf Verhältnisse von Moleculargewichten oder Molekülezahlen ankommt, wird ohnedies die Wahl des Maasssystems ohne Einfluss auf die numerischen Werthe sein.

Mit Rücksicht auf das festgesetzte Maasssystem schreibt sich das Gesetz von Boyle, Gay-Lussac und Avogadro einfach:

$$\pi \cdot v = \vartheta$$

oder, statt v seinen Werth V/n gesetzt:

$$\begin{aligned} \pi \cdot V &= n \cdot \vartheta, \text{ Ebenso für ein anderes} \\ \text{Gas:} \quad \pi_1 \cdot V &= n_1 \cdot \vartheta, \\ \pi_2 \cdot V &= n_2 \cdot \vartheta \text{ u. s. w.} \end{aligned}$$

Durch Addiren aller dieser Gleichungen erhalten wir:

$$p \cdot V = \vartheta \cdot (n + n_1 + \dots) \text{ oder:}$$

$$V = \frac{\vartheta}{p} \cdot (n + n_1 + n_2 + \dots)$$

Hierdurch ist V als Function von ϑ , p und den Molekülezahlen ausgedrückt.

Was ferner die Energie U des Gemenges betrifft, so ist sie die Summe der Partialenergien der einzelnen Gase. Nennen wir c die (constante) specifische Wärme bei constantem Volumen der Moleculargewichtseinheit eines Gases, so ist die Energie des Gases $n \cdot (c\vartheta + h)$, wobei h eine Constante bezeichnet, folglich die Gesammtenergie des Gemenges:

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1\vartheta + h_1) + n_2(c_2\vartheta + h_2) + \dots$$

Schreiten wir weiter zur Berechnung der Entropie S des Gemenges, so haben wir ebenso alle Partialentropien zu

Vermehrung der Entropie.

481

summiren. Die Entropie s der Molekulargewichtseinheit eines Gases ist definiert durch die Gleichung: $ds = (du + \pi \cdot dv)/\vartheta$, wobei u die molekulare Energie, v das Molecularvolumen, π den Partialdruck des Gases bezeichnet. Die Werthe von du und π eingesetzt, ergibt: $ds = c d\vartheta/\vartheta + dv/v$, also $s = c \log \vartheta + \log v + k$, wobei k constant. Setzen wir ferner für v seinen Werth V/n , und für V wiederum den oben gefundenen Ausdruck, so wird die molekulare Entropie des Gases:

$$s = c \log \vartheta + \log \left(\frac{\vartheta}{p} \cdot \frac{n + n_1 + n_2 + \dots}{n} \right) + k,$$

und die gesammte Entropie des Gemenges:

$$S = ns + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots,$$

wobei für $s, s_1, s_2 \dots$ Ausdrücke zu setzen sind, die dem eben gefundenen entsprechen. Zur Abkürzung wollen wir für das Verhältniss der Molekülezahl n eines Gases zu der Gesamtzahl aller in dem Gemenge vorhandenen Moleküle die besondere Bezeichnung:

$$\frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots} = C, \quad \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots} = C_1, \dots$$

einführen und den positiven echten Bruch C die „Concentration“ des Gases in dem Gemenge nennen. Die Summe aller Concentrationen ist = 1. Wodurch sich diese Art, die natürliche Zusammensetzung des Gemenges zu messen, vor allen übrigen auszeichnet, werden wir weiter unten, bei der Besprechung der Lösungen, ausführen. Hier haben wir nun für den Werth der Gesamtentropie:

$$S = n \cdot [(c + 1) \log \vartheta - \log p - \log C + k] \\ + n_1 \cdot [(c_1 + 1) \log \vartheta - \log p - \log C_1 + k_1] + \dots$$

als Function von $\vartheta, p, n, n_1 \dots$ Endlich ergibt sich aus den gefundenen Werthen von S, U und V die Function Φ nach ihrer Definition p. 469 als:

$$\Phi = n \cdot \left[(c + 1) (\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta} \right] \\ + n_1 \cdot \left[(c_1 + 1) (\log \vartheta - 1) - \log p - \log C_1 + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta} \right] + \dots$$

Daraus folgen die in der Gleichgewichtsbedingung (I) enthaltenen Abgeleiteten von Φ :

482

M. Planck.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = (c + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p - \log C + k - \frac{h}{\vartheta} \text{ u. s. w.}$$

Bei der Differenziirung von Φ nach n , $n_1 \dots$ ist zu berücksichtigen, dass, während ϑ und p , sowie die Constanten k und h ungeändert bleiben, die Concentrationen C in der gegebenen Weise von n abhängen, sodass der Differentialquotient von $n \log C + n_1 \log C_1 + n_2 \log C_2 + \dots$ nach n gleich $\log C$ ist. Wenn nun bei irgend einer eintretenden Reaction (z. B. Zersetzung) die gleichzeitigen Änderungen der Molekülezahlen sind:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots = \nu : \nu_1 : \nu_2 : \dots,$$

so gilt für das Gleichgewicht in Bezug auf jene Reaction die Bedingung (I):

$$\nu \frac{\partial \Phi}{\partial n} + \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \dots = 0,$$

in welche man nur noch die gefundenen Werthe der Ableiteten von Φ einzusetzen hat. Doch lässt sich diese Gleichung erheblich vereinfachen durch die Benutzung des Erfahrungsgesetzes, dass die Atomwärme für alle Gase einen und denselben Werth hat. Dann ist nämlich die specifische Wärme der Moleculargewichtseinheit eines Gases c einfach proportional der Anzahl der im Molecul vereinigten Atome, die wir vorübergehend mit $\alpha, \alpha_1, \alpha_2 \dots$ bezeichnen können. Bedenkt man nun, dass die Gesammtzahl der Atome des Gemenges $n\alpha + n_1\alpha_1 + n_2\alpha_2 + \dots$ unter allen Umständen ungeändert bleibt, dass also $\nu\alpha + \nu_1\alpha_1 + \nu_2\alpha_2 + \dots = 0$, so folgt sogleich $\nu c + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \dots = 0$, und diese Gleichung ist es, durch deren Benutzung die Gleichgewichtsbedingung (I) wesentlich vereinfacht wird. Sollte übrigens das angenommene Gesetz nicht streng richtig sein, so ändert dies durchaus nichts an dem Gang unserer Betrachtungen, es werden nur die Ausdrücke etwas complicirter. Setzt man ferner zur Abkürzung die Constanten:

$$\nu + \nu_1 + \nu_2 + \dots = \nu_0,$$

$$\nu h + \nu_1 h_1 + \nu_2 h_2 + \dots = -\log h_0,$$

$$\nu(k-1) + \nu_1(k_1-1) + \nu_2(k_2-1) + \dots = \log k_0,$$

so lautet die Gleichgewichtsbedingung:

Vermehrung der Entropie.

483

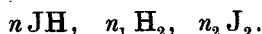
$$(III) \nu \log C + \nu_1 \log C_1 + \nu_2 \log C_2 + \dots = \log k_0 + \frac{\log h_0}{\vartheta} + \nu_0 \log \frac{\vartheta}{p}.$$

anders geschrieben:

$$(III_a) \quad C^\nu \cdot C_1^{\nu_1} \cdot C_2^{\nu_2} \dots = k_0 \cdot h_0^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \left(\frac{\vartheta}{p} \right)^{\nu_0}.$$

Diese Gleichung enthält das allgemeine Dissociationsgesetz gasförmiger Verbindungen. Aus ihr lassen sich die Concentrationen $C^1)$ der einzelnen Gase im Gleichgewichtszustand, also der Grad der Dissociation, für beliebige Temperaturen und Drucke berechnen, sobald die Constanten k_0 und h_0 (etwa durch zwei Versuche) bestimmt sind. h_0 vermittelt gemäss seiner Definition unmittelbar auch die Kenntnis der Dissociationswärme. Das Gesetz ist natürlich unabhängig von jeglicher atomistischen Hypothese, es gründet sich einzig und allein auf das Entropieprincip, mit Hinzunahme der Voraussetzung des Gemenges vollkommener Gase und der Constanze der Atomwärme. Lässt man die letztere Bedingung fallen, so verallgemeinert sich die Gleichgewichtsgleichung in leicht angebbarer Weise um eine Constante. Auf speciellere Fälle angewandt, habe ich dasselbe Gesetz auf etwas anderem Wege in der zweiten Abhandlung²⁾ abgeleitet; mit Bezug und unter Hinweis darauf sollen hier noch einige Beispiele Platz finden.

Zersetzung der Jodwasserstoffsäure.—Symbol des Systems:



Für eine Zustandsänderung ist: $\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 = \nu : \nu_1 : \nu_2$. Besteht die Reaction in der Umsetzung zweier Moleküle Jodwasserstoff in ein Jod- und ein Wasserstoffmolecül, so haben wir: $\nu = -2$, $\nu_1 = 1$, $\nu_2 = 1$, also nach der Gleichung (III_a):

$$\frac{C_1 \cdot C_2}{C^2} = k_0 \cdot h_0^{\frac{1}{\vartheta}},$$

d. h. der Dissociationsgrad ist nur von der Temperatur ϑ , nicht vom Druck p abhängig, was durch die Versuche von

1) Da die Grössen C reine Zahlen sind, so hängt ihr Werth gar nicht von der hier gewählten besonderen Einheit des Moleculargewichts ab.

2) Planck, Wied. Ann. 31. p. 189. 1887.

Lemoine¹⁾) im wesentlichen bestätigt wird. Sind Joddampf und Wasserstoff in äquivalenten Mengen vorhanden ($n_2 = n_1$), so wird $C_2 = C_1$, und die obige Gleichung $C_1 = C \cdot \sqrt{k_0 \cdot h_0^{1/\vartheta}}$. Daraus die Werthe der Concentrationen, da allgemein $C + C_1 + C_2 = 1$. Dass hiernach für $\vartheta = \infty$ die Umsetzung keine vollständige ist, sondern einen gewissen Grenzwerth erreicht, habe ich schon in der letzten Abhandlung hervorgehoben.

Zersetzung der Untersalpetersäure. — Symbol des Systems:



Für die Zersetzung eines Moleküls haben wir $\nu = -1$, $\nu_1 = 2$, folglich nach Gleichung (III_a):

$$\frac{C_1^2}{C} = k_0 \cdot h_0^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{\vartheta}{p},$$

und daraus, da $C + C_1 = 1$, die Werthe von C und C_1 . Zu genau dem nämlichen Resultat führen die theoretischen Untersuchungen von Gibbs²⁾, Boltzmann³⁾ und van der Waals⁴⁾ auf ganz verschiedenartigen Wegen, und wenn auch nach den neueren Versuchen von E. und L. Natanson⁵⁾ die Uebereinstimmung der Beobachtung mit der Theorie keine vollständige ist, so bin ich doch mit Ostwald⁶⁾ der Ansicht, dass die constatirten Abweichungen ihre genügende Erklärung finden können in der unvollkommenen Realisation der Bedingungen, von denen die Theorie ausgeht, so namentlich der Eigenschaften eines Gemenges vollkommener Gase.

Wenn in einem System, wie dem folgenden:



(Gemenge von Jodwasserstoff, Wasserstoff, doppeltatomigem und einatomigem Joddampf) zwei verschiedene Arten von Reactionen möglich sind, nämlich:

1) Lemoine, Ann. de chim. et de phys. (5) **12**. p. 183. 1877.

2) Gibbs, Trans. Conn. Acad. **3**. p. 239. 1874.

3) Boltzmann, Wied. Ann. **22**. p. 65. 1884.

4) van der Waals, Beibl. **4**. p. 751. 1880.

5) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**. p. 454. 1885 u. **27**. p. 606. 1886.

6) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. **2**. p. 734. 1887.

Vermehrung der Entropie.

485

$$\begin{aligned} 1) \quad & \nu = -2, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 0 \\ 2) \quad & \nu = 0, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu_3 = 2, \end{aligned}$$

so muss nach p. 472 für den Fall des Gleichgewichts die Bedingung (III) für jede einzelne Reactionsart erfüllt sein, woraus die beiden Gleichungen hervorgehen:

$$\frac{C_1 C_2}{C^2} = k_0 \cdot h_0^{\frac{1}{\vartheta}} \quad \text{und} \quad \frac{C_3^2}{C_2} = k'_0 \cdot h'_0^{\frac{1}{\vartheta}} \cdot \frac{\vartheta}{p}.$$

Hierdurch sind alle Concentrationen als Functionen von Temperatur und Druck bestimmt, da $C + C_1 + C_2 + C_3 = 1$ und ausserdem das Verhältniss der in der ganzen Mischung vorhandenen Menge der Jodatome zu der der Wasserstoffatome als gegeben vorausgesetzt wird. Dasselbe gilt für complicirtere Fälle.

IV. Abschnitt.

Verdünnnte Lösungen.

Nachdem wir in den vorigen Abschnitten den Ausdruck der in der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (I) enthaltenen Function Φ für Körper von constanter Zusammensetzung und für Gemenge vollkommener Gase entwickelt haben, soll hier dasselbe noch für verdünnte Lösungen geschehen, mit den entsprechenden Anwendungen auf die Gesetze des chemischen und physikalischen Gleichgewichts in Lösungen. Für eine verdünnte homogene Lösung ist die Eigenschaft charakteristisch, dass die Anzahl der Moleküle des Lösungsmittels sehr gross ist gegen die Zahl der Moleküle der gelösten Stoffe, und diese Annahme ist die nothwendige, aber auch hinreichende Bedingung für die Gültigkeit aller folgenden Entwickelungen. Das Symbol irgend einer homogenen Lösung ist nach p. 466 $n m, n_1 m_1, n_2 m_2, \dots$ (m Molekulargewicht, n Molekulzahl eines Stoffes), wobei die Zeichen n und m ohne Zifferindex sich auf das Lösungsmittel selber beziehen sollen. Leicht erkennbar ist daher z. B. die Bedeutung des folgenden Symbols:



Ist nun die Lösung verdünnt, so ist n sehr gross gegen n_1, n_2, n_3 und n_4 , d. h. die Concentrationen der einzelnen Stoffe

in der Lösung sind sehr klein. Daraus folgt aber, dass die Energie U und das Volumen V der Lösung linear abhängen von den Molekülzahlen n , d. h. dass diese Größen von der Form sind:

$$\begin{aligned} U &= nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots \\ V &= nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \dots \end{aligned}$$

wobei $u, u_1, u_2, v, v_1, v_2 \dots$ nur noch von der Temperatur ϑ , dem Drucke p und der chemischen Natur der einzelnen Stoffe abhängen. Da für $n_1 = o = n_2 = \dots$ sich U auf nu und V auf nv reducirt, so sind u und v Energie und Volumen der Moleculargewichtseinheit des reinen Lösungsmittels, während $u_1, v_1 \dots$ ausser von der Natur des betreffenden Stoffes auch von der des Lösungsmittels abhängen werden. Die Bedeutung der beiden aufgestellten Gleichungen lässt sich unmittelbar physikalisch interpretiren: die erste sagt aus, dass bei weiterem Verdünnen der Lösung keine Wärmestönung zum Vorschein kommt; denn vermehrt man n bei constantem ϑ und p , so wächst U gerade um den Betrag der Energie, welche in dem zugeführten Quantum des Lösungsmittels enthalten ist, es tritt also durch die Zufuhr keine Temperaturänderung ein. Ganz ähnlich folgt aus der zweiten Gleichung, dass bei weiterer Verdünnung keine Volumencontraction oder -dilatation auftritt, sondern dass das Volumen der Lösung sich einfach vergrössert um den Betrag des zugeführten Volumens. Man hat also in diesen beiden Sätzen in jedem speciellen Falle ein Mittel an der Hand, um die Anwendbarkeit der im Folgenden abgeleiteten Gesetze auf eine bestimmte Lösung von vornherein zu prüfen, insbesondere ob der Grad ihrer Verdünnung ein genügender ist; andernfalls wären die obigen Gleichungen durch allgemeinere zu ersetzen, während der Gang der folgenden Berechnungen derselbe bleibt. Uebrigens sind offenbar genau dieselben Schlüsse zulässig, wenn es sich nicht um einen flüssigen, sondern etwa um einen gasförmigen oder auch um einen festen Körper handelt; die charakteristische Voraussetzung, die wir machen müssen, ist nur die, dass in dem betrachteten homogenen Körper die Molekülzahl eines Stoffes sehr gross ist gegen die aller übrigen, die in ihm

Vermehrung der Entropie.

487

enthalten sind; indess wollen wir zur Fixirung der Anschauung hier bei dem flüssigen Aggregatzustand stehen bleiben.

Zunächst handelt es sich um den Ausdruck der Entropie S der Lösung. Hierfür haben wir:

$$dS = \frac{dU + pdV}{\vartheta},$$

wobei die Differentiale sich auf Änderungen von ϑ und p beziehen, während die Concentrationen als constant anzusehen sind. Daraus folgt:

$$dS = \frac{n(du + pdv) + n_1(du_1 + pdv_1) + n_2(du_2 + pdv_2) + \dots}{\vartheta}.$$

Da nun die n alle voneinander und die u und v von den n unabhängig sind, so stellen die einzelnen Coëfficienten von n , n_1 , n_2 ... vollständige Differentiale nach ϑ und p vor, d. h. es existiren Functionen s , s_1 , s_2 ..., die nur von ϑ und p abhängen, derart, dass:

$$ds = \frac{du + pdv}{\vartheta}, \quad ds_1 = \frac{du_1 + pdv_1}{\vartheta}, \dots$$

Durch Integration erhalten wir dann:

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2) + \dots$$

Hierbei bedeuten N , N_1 , N_2 ... die Integrationsconstanten, sie hängen nur von den Molecülzahlen n , nicht aber von ϑ und p ab, während umgekehrt s , s_1 , s_2 ... von den Molecülzahlen n unabhängig angenommen werden können und sollen.

Die Berechnung der N ist eine Aufgabe von grösster Wichtigkeit; ihre Lösung können wir auf den Umstand gründen, dass die Werthe der N ungeändert bleiben, wenn man nur die Molecülzahlen n constant lässt, während Temperatur und Druck beliebig variiert werden. Lassen wir nun bei constanten n ϑ sehr gross und p sehr klein werden, so wird schliesslich jeder der in der Lösung enthaltenen Stoffe, auch das Lösungsmittel selber, in den Zustand eines vollkommenen Gases kommen, da durch gehörige Zunahme der Temperatur und Abnahme des Druckes der Verband der Moleküle untereinander beliebig gelockert werden kann; daher nimmt die ganze Lösung dann die Eigenschaften eines Gemenges vollkommener Gase an, und wir können die im

vorigen Abschnitt p. 480 für ein solches Gemenge aufgestellten Ausdrücke von U und V :

$$U = n(c\vartheta + h) + n_1(c_1\vartheta + h_1) + n_2(c_2\vartheta + h_2) + \dots$$

$$V = \frac{\vartheta}{p}(n + n_1 + n_2 + \dots)$$

hier in Anwendung bringen. Dabei ist es übrigens ganz gleichgültig, ob der genannte Zustand im Experimente wirklich erreicht werden kann, ja ob er überhaupt einen stabilen Gleichgewichtszustand darstellt oder nicht; denn davon sind diese Ausdrücke ganz unabhängig. Durch Vergleichung derselben mit den oben für eine verdünnte Lösung aufgestellten allgemeinen Werthen von U und V ersehen wir, dass für wachsendes ϑ und abnehmendes p die Functionen u die Form $c\vartheta + h$, und die Functionen v die Form ϑ/p annehmen. Daraus ergibt die Definition auf voriger Seite den Werth von $ds = (du + pdv)/\vartheta$ und $s = (c+1)\log\vartheta - \log p + h$, $s_1 = (c_1+1)\log\vartheta - \log p + h_1$, u. s. w., wobei nach der dort gemachten Festsetzung die Constanten h von den Molekülezahlen n unabhängig sind. Der Ausdruck der Gesamtentropie wird also:

$$\begin{aligned} S &= n[(c+1)\log\vartheta - \log p + h + N] \\ &\quad + n_1[(c_1+1)\log\vartheta - \log p + h_1 + N_1] + \dots \end{aligned}$$

Nun kennen wir aber nach den Entwickelungen des vorigen Abschnitts den Werth der Entropie für ein Gemenge vollkommener Gase vollständig als Function von ϑ , p , n , n_1 , n_2 , ..., und zwar ergibt sich aus der Vergleichung des letztgefundenen Ausdrucks mit dem p. 481:

$$N = -\log C, \quad N_1 = -\log C_1, \quad N_2 = -\log C_2 \text{ u. s. w.},$$

$$\text{wobei: } C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots} \text{ u. s. w.}$$

Da die Werthe der N gar nicht von ϑ und p abhängen, so bleiben sie dieselben für beliebige Temperaturen und Drucke, und wir können allgemein für die Entropie einer verdünnten Lösung schreiben:

$$S = n(s - \log C) + n_1(s_1 - \log C_1) + n_2(s_2 - \log C_2) + \dots$$

Hierdurch ist nun auch die gesuchte Function Φ bestimmt. Setzen wir noch zur Abkürzung allgemein:

Vermehrung der Entropie.

489

$$s - \frac{u + p v}{g} = \varphi,$$

so ist nach der Definition p. 469:

$$\Phi = n(\varphi - \log C) + n_1(\varphi_1 - \log C_1) + n_2(\varphi_2 - \log C_2) + \dots$$

wobei die φ von den Molekulzahlen unabhängig sind.
Folglich:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \varphi - \log C, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial n_i} = \varphi_i - \log C_i \text{ u. s. w.}$$

Dieser Ausdruck von Φ umfasst alle von uns bisher behandelten Fälle. Er gilt ebenso für eine verdünnte Lösung, wie für ein Gemenge vollkommener Gase, wie für einen Körper von constanter Zusammensetzung. Im letzteren Fall hat man nämlich nur $n_1 = n_2 = \dots = 0$ zu setzen und erhält dann $C = 1$, und $\Phi = n\varphi$. Gehen wir daher gleich über zur Betrachtung des allgemeinen Falles. Das System bestehe aus beliebig vielen homogenen, sich berührenden Körpern der betrachteten Art, sein Symbol ist also nach p. 467:

$$nm, n_1m_1, n_2m_2 \dots + n'm', n_1'm'_1, \dots + n''m'', n_1''m''_1, \dots + \dots$$

In diesem System sei irgend eine Zustandsänderung denkbar, von der Form:

$$\delta n : \delta n_1 : \delta n_2 : \dots : \delta n' : \delta n'_1 : \dots = v : v_1 : v_2 : \dots : v' : v'_1 : \dots$$

Dann ist das Gleichgewicht vorhanden, wenn nach Gl. (I):

$$\sum v(\varphi - \log C) + v_1(\varphi_1 - \log C_1) + v_2(\varphi_2 - \log C_2) + \dots = 0,$$

wobei die Summirung über alle Körper zu erstrecken ist.
Anders geschrieben:

$$(IV) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum v \log C + v_1 \log C_1 + v_2 \log C_2 + \dots \\ = \sum v \varphi + v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2 + \dots \end{array} \right.$$

Setzen wir zur Abkürzung die rechte Gleichungsseite gleich $\log K$ und schreiben statt der Logarithmen die Zahlen, so lautet die Gleichgewichtsgleichung:

$$(IV_a) \quad \prod C^v \cdot C_1^{v_1} \cdot C_2^{v_2} \dots = K;$$

links ist zu multipliciren über alle Körper des Systems.
 K hängt nicht von den Concentrationen ab.

Sei beispielsweise das Gleichgewicht in dem folgenden System dreier Körper zu bestimmen:

490

M. Planck.

Hierfür haben wir:

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2}, \quad C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2},$$

$$C' = \frac{n'}{n} = 1, \quad C'' = 1,$$

und für eine etwa eintretende Reaction, wenn sich je ein Molecül Kaliumsulfat und Bariumcarbonat in Kaliumcarbonat und Bariumsulfat umsetzt:

$$\nu = 0, \quad \nu_1 = 1, \quad \nu_2 = -1, \quad \nu' = -1, \quad \nu'' = 1.$$

Daher die Gleichgewichtsbedingung:

$$(IV_a) \quad \frac{C_1}{C_2} = K, \quad \text{oder} \quad \frac{n_1}{n_2} = K,$$

deren Richtigkeit durch die Versuche von Guldberg und Waage¹⁾ bestätigt wird. Ueberhaupt zeigt die Gleichung (IV_a) eine grosse Aehnlichkeit mit der von Guldberg und Waage l. c. aus ganz anderen Betrachtungen entwickelten Formel. Es wird daher in Anbetracht des Umstandes, dass die letztere durch die thermochemischen Versuche von Thom-sen, dann durch die Bestimmungen spezifischer Gewichte von Ostwald und durch die Beobachtungen der Esterbildung von van't Hoff²⁾ im wesentlichen eine durchgehende Bestätigung erfahren hat, hier von besonderem Interesse sein, zu untersuchen, in welchen Stücken die Gleichung (IV_a), welche direct aus dem Entropieprincip hervorgeht, von der Guldberg-Waage'schen Formel abweicht. Wir treffen hier auf einige nicht unwesentliche Unterschiede.

Betrachten wir zuerst die linke Gleichungsseite. Dieselbe hat bei Guldberg-Waage die Form eines Quotienten, indem diejenigen Stoffe, welche sich bei einer eintretenden Reaction gleichzeitig bilden, denen gegenübergestellt sind, welche dabei zerlegt werden. Das Nämliche gilt von der Gleichung (IV_a), da die Exponenten ν positiv oder negativ sind, je nachdem sich durch die Reaction die Molecülzahl

1) Guldberg u. Waage, Études sur les affinités chimiques, Christiania, p. 11. 1867. Journ. f. prakt. Chemie. 19. p. 91. 1879.

2) Vgl. hierüber Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. p. 651 ff. 1887.

des betreffenden Stoffes vermehrt oder vermindert. Dagegen zeigt sich ein Unterschied in der Messung der inneren Zusammensetzung der Körper des Systems. Während bei uns die Concentration C eines Stoffes eine reine Zahl ist, nämlich das Verhältniss der Zahl der Moleküle des Stoffes zu der Gesammtzahl der in demselben Körper enthaltenen Moleküle, tritt dafür bei Guldberg-Waage die „active Masse“ ein, d. h. die in der Volumeneinheit enthaltene Zahl der Aequivalente — man könnte sie die „räumliche“ Concentration nennen, im Gegensatze zu der von uns eingeführten „numerischen“ Concentration. Ich glaube nun, dass die letztere in der That geeigneter ist, als Maass der Zusammensetzung eines Körpers zu dienen, und zwar aus verschiedenen Gründen. Einmal erscheint dann die Zusammensetzung des Körpers unabhängig von seiner Dichtigkeit; denn wenn man ihn etwa einfach comprimirt, so ändern sich die numerischen Concentrationen nicht, wohl aber die räumlichen, während doch seine Zusammensetzung dieselbe bleibt. Ferner wird auch die thermodynamische Bedeutung der Grösse K in der Gleichung (IV_a) eine einfachere, sie ist insbesondere unabhängig von den Volumina der Körper, was in der Guldberg-Waage'schen Formel nicht immer zutrifft.¹⁾ Endlich aber gewinnen wir den Vortheil, die Gleichgewichtsbedingung in genau derselben Form auf homogene wie heterogene Systeme anwenden zu können; denn für einen unlösbar festen Körper z. B. wird $C = 1$, und sein Einfluss verschwindet von selber aus der linken Gleichungsseite. Bei Guldberg-Waage dagegen hat man in diesem Fall den besonderen Satz nöthig, dass die active Masse eines unlöslichen Körpers constant ist.

Noch wichtiger ist der folgende Punkt: die Concentrationen C sind durch die Zahl der Moleküle, nicht etwa durch die der Aequivalentgewichte zu messen. Man darf nicht glauben, dass es auf dasselbe hinauskommt, wenn man statt der Moleculargewichte die Aequivalente nimmt und dafür die Exponenten ν alle gleich 1 setzt. Dadurch würde

1) Siehe z. B. Guldberg u. Waage, Journ. f. prakt. Chem. 19. p. 95. 1879.

das durch die Gleichung (IV_a) ausgesprochene Gesetz ein ganz anderes werden. In der That haben wir bei der Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen wesentlichen Gebrauch gemacht von dem Avogadro'schen Satz, dass im vollkommenen Gaszustand die Molecularvolumina aller Gase gleich sind, was natürlich nicht für die Aequivalentvolumina gilt. An diesen Satz und den anderen, dass sich jeder Stoff durch gehörige Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung in den vollkommenen Gaszustand bringen lasse, ist unsere ganze Entwicklung geknüpft.

Schliesslich unterscheidet sich die linke Gleichungsseite (IV_a) von der Guldberg-Waage'schen Formel noch dadurch, dass in ihr nicht nur die Concentrationen der gelösten Stoffe, sondern auch die des Lösungsmittels selber (C ohne Zifferindex, nahezu = 1) vorkommt. Zwar wird in vielen Fällen dieser Umstand keine Änderung der Gleichung bedingen, so immer dann, wenn durch die Reaction die Molekülezahl des Lösungsmittels in der Lösung weder vermehrt noch vermindert wird, weil dann $\nu = 0$ und C als Factor ganz verschwindet; er gewinnt aber eine wesentliche Bedeutung, sobald die Reaction den Eintritt oder Austritt von Molekülen des Lösungsmittels aus der Lösung mit sich bringt, z. B. beim Verdampfen oder Gefrieren einer Lösung. Wir werden für diesen Fall, der bei Guldberg-Waage einer besonderen Behandlung bedarf, in der Gleichung (IV_a) aber wie jeder andere enthalten ist, weiter unten Beispiele erbringen.

Wenden wir uns nun zur Betrachtung der rechten Gleichungsseite, so haben hier Guldberg und Waage nur eine gewisse Affinitätsconstante, abhängig von Temperatur, Druck und der Natur der reagirenden Stoffe, nicht aber von den Concentrationen. Dasselbe gilt von der Grösse K in der Gleichung (IV_a), nur mit der näheren Ergänzung, dass:

$$K = \prod e^{\nu \varphi} \cdot e^{\nu_1 \varphi_1} \cdot e^{\nu_2 \varphi_2} \dots$$

zu multipliciren über alle Körper des Systems. K ist also ein Product, dessen einzelne Factoren sich auf je einen der gelösten Stoffe und auf das Lösungsmittel selber (φ ohne Zifferindex) beziehen und deren Werth durch die Definition

der φ p. 489 allgemein auf Entropie, Energie und Volumen zurückgeführt ist, unabhängig von der Concentration und dem Grade der Verdünnung. — Man kann aber noch mehr sagen. Wenn sich in einer Lösung die Ziffern 1 und 2 auf zwei Salze beziehen, die aus einer gemeinschaftlichen Base gebildet sind, so ist nach Messungen von Thomsen und besonders Ostwald¹⁾ in vielen Fällen das Product $e^{\nu_1 \varphi_1} \cdot e^{\nu_2 \varphi_2}$ ganz unabhängig von der Base, und nur abhängig von der Natur der Säuren und des Lösungsmittels. Aehnliches gilt bei zwei Salzen, in denen die Säure gemeinschaftlich ist. Da indess dies Gesetz nicht direct aus dem Entropieprincip entspringt, so wollen wir hier, wo es sich nur um die Folgerungen jenes Princips handelt, auf näheres Eingehen verzichten und die Untersuchung der mannichfachen wichtigen Consequenzen, die sich daraus ergeben, einer anderen Stelle überweisen.

Einem Körper von constanter Zusammensetzung (z. B. einem unlöslichen festen Körper) entspricht in dem Ausdruck von K natürlich nur ein einziger Factor von der Form $e^{\nu \varphi}$. Besteht das System aus lauter solchen Körpern, so werden alle Concentrationen $C, C' \dots = 1$, und wir erhalten als Bedingung des Gleichgewichts:

$$1 = e^{\nu \varphi} + \nu' \varphi' + \dots \text{ oder } \nu \varphi + \nu' \varphi' + \dots = 0,$$

dieselbe Gleichung, die schon p. 475 für diesen speciellen Fall abgeleitet wurde. Für eine Gemenge vollkommener Gase mit den Moleculzahlen $n, n_1, n_2 \dots$ wird nach p. 489 unter Berücksichtigung der kurz vorher für ein vollkommenes Gas abgeleiteten Werthe von s, u, v :

$$\varphi = (c + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k - \frac{h}{\vartheta},$$

$$\varphi_1 = (c_1 + 1)(\log \vartheta - 1) - \log p + k_1 - \frac{h_1}{\vartheta} \text{ u. s. w.,}$$

und hiermit geht aus Gl. (IV_a) wieder die nämliche Gleichgewichtsbedingung für ein Gemenge vollkommener Gase hervor, wie im vorigen Abschnitt, sodass die allgemeine Bedeutung dieser Gleichung klar ersichtlich ist.

Die bekannten Eigenschaften der Affinitätsconstanten K

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 2. p. 777 ff. 1887.

ermöglichen es, ihre Veränderlichkeit mit Temperatur und Druck anzugeben und dadurch Schlüsse zu ziehen auf die Abhängigkeit der Bedingungen des Gleichgewichts von Temperatur und Druck.

Einfluss der Temperatur. — Differenziiren wir die identische Gleichung:

$$\log K = \sum v \varphi + v_1 \varphi_1 + v_2 \varphi_2 + \dots$$

partiell (bei constantem p) nach ϑ , so ergibt sich:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \sum v \frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial \vartheta} + \dots$$

oder, nach der p. 473 entwickelten Relation:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \frac{\sum (v u + v_1 u_1 + \dots) + p \sum (v v + v_1 v_1 + \dots)}{\vartheta^2}.$$

Nun stellt aber der Zähler des Bruches die Wärmemenge vor, welche von aussen dem System zugeführt wird, wenn bei constanter Temperatur und bei constantem Druck eine Reaction derart stattfindet, dass sich die Moleculzahlen der einzelnen Stoffe um v , v_1 , $v_2 \dots$ verändern. (Innere Energie + äusserre Arbeit). Folglich ist, wenn wir diese Wärmemenge mit Q_0 bezeichnen:

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial \vartheta} = \frac{Q_0}{\vartheta^2}.$$

Dies ist die von van't Hoff¹⁾ für den Einfluss der Temperatur aufgestellte Gleichung, abgesehen von einem Zahlencoëfficienten, der von den gewählten Maasseinheiten herrührt. Sie lehrt u. a., dass, wenn die Reaction ohne Wärmetönung verläuft, die Affinitätsgrosse K , also auch die Bedingung des Gleichgewichts, unabhängig von der Temperatur ist. Ihre Uebereinstimmung mit der Erfahrung ist genügend dargethan.

Einfluss des Druckes. — Ganz ebenso erhalten wir durch Differentiation von $\log K$ nach p , bei constantem ϑ :

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = \sum v \frac{\partial \varphi}{\partial p} + v_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial p} + \dots$$

oder, mit Berücksichtigung der Relation p. 473:

1) van't Hoff, Lois de l'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous. (kgl. svensk. vet. handl. 21. Nr. 17)- Stockholm 1886.

Vermehrung der Entropie.

495

$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = - \frac{\sum (\nu v + \nu_1 v_1 + \dots)}{g}.$$

Der Zähler des Bruches stellt die Zunahme des Gesamtvolumens vor (Summe der Volumenveränderungen der einzelnen Körper des Systems), welche eintritt, wenn bei konstanter Temperatur und constantem Druck die Molecülzahlen der Stoffe sich um $\nu, \nu_1, \nu_2 \dots$ ändern. Nennen wir diese Volumenänderung des Systems V_0 , so ergibt sich:

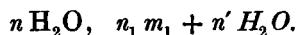
$$\frac{\partial (\log K)}{\partial p} = - \frac{V_0}{g},$$

eine Gleichung, die u. a. lehrt, dass das Gleichgewicht unabhängig vom Druck ist, wenn eine Reaction keine Volumenänderung des Systems hervorruft. In dieser Allgemeinheit dürfte sie noch nicht abgeleitet worden sein, wenn auch in speciellen Fällen, besonders für Löslichkeitsprocesse, die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Druck wiederholt Gegenstand der Untersuchung gewesen ist.

Wir wollen nun zunächst noch die Anwendung der Gleichung (IV) auf ein Paar besonders einfache Fälle besprechen, die früher noch nicht unter diesem Gesichtspunkt betrachtet werden konnten.

Dampfspannung verdünnter Salzlösungen.

Es soll der Druck p des gesättigten Wasserdampfes über einer verdünnten Salzlösung bei der gegebenen Temperatur ϑ ermittelt werden. Bezeichnen wir das Moleculargewicht des gelösten Salzes mit m_1 , so haben wir für das in Betracht kommende System als symbolische Bezeichnung:



Das System besteht aus zwei homogenen Körpern: der Lösung von n_1 Molekülen Salz in n Molekülen Wasser (n_1 sehr klein gegen n), und n' Molekülen Wasserdampf. Die Concentrationen sind daher:

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = \frac{n'}{n} = 1.$$

Für eine eintretende Reaction (Verdampfung von Wasser) ist: $\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu' = 1$.

496

M. Planck.

Also reducirt sich für das Gleichgewicht die Bedingung (IV) auf:

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

Dabei bezieht sich φ auf die Moleculargewichtseinheit von reinem flüssigen Wasser, φ' auf Wasserdampf. Beachtet man den Werth von C (nahezu = 1), so folgt:

$$\frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Diese Gleichung drückt die Bedingung aus, die im Gleichgewichtszustand zwischen Concentration, Temperatur und Druck herrscht; man kann ihr durch Berücksichtigung der Bedeutung der Function φ noch eine anschaulichere Form geben. Wenn wir den Druck des gesättigten Wasserdampfes über reinem flüssigen Wasser bei der gegebenen Temperatur ϑ mit p_0 bezeichnen, so haben wir, nach Potenzen von $(p - p_0)$ entwickelt:

$$\varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_0 \cdot (p - p_0), \quad \varphi' = \varphi'_0 + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} \right)_0 \cdot (p - p_0).$$

Hierbei bedeutet der angefügte Index 0, dass für den Druck der Werth p_0 einzusetzen ist. Die Reihe kann bei der ersten Potenz abgebrochen werden, da $(p - p_0)$ wegen des hohen Verdünnungsgrades jedenfalls sehr klein ist. Durch Subtraction ergibt sich dann:

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (p - p_0) \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} \right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_0 \right\}.$$

Aber nach p. 476 ist $\varphi_0 = \varphi'_0$ und nach p. 473 haben wir:

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} \right)_0 = -\frac{v'_0}{\vartheta} \text{ und } \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_0 = -\frac{v_0}{\vartheta},$$

wenn v'_0 und v_0 die Molecularvolumina von dampfförmigem und flüssigem reinen Wasser bei der Temperatur ϑ und dem Druck p_0 bezeichnen. Dadurch wird die obige Gleichgewichtsformel:

$$\frac{n_1}{n} = (p_0 - p) \cdot \frac{v'_0 - v_0}{\vartheta}.$$

Vernachlässigt man endlich v_0 gegen v'_0 , setzt ferner mit Rücksicht auf die von uns p. 480 festgesetzte Einheit des Moleculargewichts $v'_0 = \vartheta/p_0$, was besonders bei niedrigen Drucken ohne bedeutenden Fehler geschehen kann, so lässt sich die Gleichung in der Form schreiben:

Vermehrung der Entropie.

497

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n},$$

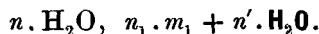
d. h. die verhältnissmässige Erniedrigung der Dampfspannung ist direct gleich der Concentration. (Verhältniss der Moleculzahl des Salzes zu der des Wassers.) Diese Gleichung ist natürlich unabhängig von der in unseren Rechnungen gewählten besonderen Einheit des Moleculargewichts. Nehmen wir eine einprozentige Lösung (1 Gewichtstheil Salz in 100 Gewichtstheilen Wasser), die allerdings nicht immer den Bedingungen des Verdünnungsgrades genügen wird, so ist $n \cdot H_2O = 100 n_1 \cdot m_1$, oder, für $H_2O = 18$, $n_1/n = 1/(5,6 \cdot m_1)$. Dies oben substituirt, ergibt:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \cdot m_1 \cdot 5,6 = 1.$$

In dieser Form hat van't Hoff¹⁾ das Gesetz der molekularen Dampfspannungserniedrigung aus der Betrachtung eines umkehrbaren Kreisprocesses hergeleitet, jedoch mit der wesentlichen Modification, dass auf der rechten Gleichungsseite statt der Zahl 1 eine Constante i auftritt, abhängig von der Natur des Salzes. Von der Bedeutung dieser Divergenz und der Ursache der vielen scheinbaren Abweichungen in den Werthen der beobachteten Dampfspannungen von dem hier abgeleiteten Gesetz wird weiter unten ausführlich die Rede sein.

Gefrierpunkt verdünnter Salzlösungen.

Es soll die Gefriertemperatur ϑ einer verdünnten wässerigen Salzlösung unter dem Atmosphärendruck p angegeben werden. Bezeichnen wir wieder das Moleculargewicht des gelösten Salzes mit m_1 , so haben wir als symbolische Bezeichnung des Systems:



(System zweier homogener sich berührender Körper, von denen der eine aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Salz, der andere aus n' Molekülen Eis zusammengesetzt ist.) Die Concentrationen sind:

1) van't Hoff, l. c. p. 22.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXII.

$$C = \frac{n}{n + n_1}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \quad C' = 1,$$

und die gleichzeitigen Änderungen der Molekülzahlen, wenn ein Molekül Wasser aus der Lösung gefriert:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu' = 1.$$

Daher besteht Gleichgewicht, wenn nach Gl. (IV):

$$-\log C = -\varphi + \varphi'.$$

Dabei bezieht sich φ auf die Molculargewichtseinheit von reinem flüssigen Wasser, φ' auf Eis. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass n_1 sehr klein gegen n , wird:

$$-\log C = \frac{n_1}{n} = \varphi' - \varphi.$$

Diese Gleichgewichtsbedingung lässt sich durch Einsetzung der Werthe für φ' und φ noch etwas umformen. Bezeichnen wir die Gefriertemperatur des reinen Wassers unter Atmosphärendruck p mit ϑ_0 , so wird durch Entwicklung nach Potenzen von $(\vartheta - \vartheta_0)$:

$$\varphi' = \varphi_0' + \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0), \quad \varphi = \varphi_0 + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 \cdot (\vartheta - \vartheta_0).$$

Hierbei bedeutet der angefügte Index 0, dass für die Temperatur der Werth ϑ_0 einzusetzen ist. Die Reihe kann bei der ersten Potenz abgebrochen werden, da wegen der hohen Verdünnung $(\vartheta - \vartheta_0)$ sehr klein ist. Dann ergibt sich:

$$\varphi' - \varphi = \varphi_0' - \varphi_0 + (\vartheta - \vartheta_0) \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 - \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 \right\}.$$

Aber nach p. 476 ist $\varphi_0' = \varphi_0$ und nach p. 473 ist:

$$\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial \vartheta} \right)_0 = \frac{u_0' + p v_0'}{\vartheta_0^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \vartheta} \right)_0 = \frac{u_0 + p v_0}{\vartheta_0^2},$$

wenn v_0' und v_0 die Molocularvolumina, u_0' und u_0 die molekularen Energien von festem und flüssigem Wasser bei der Temperatur ϑ_0 und dem Drucke p bezeichnen. Dadurch wird die Gleichgewichtsformel:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta - \vartheta_0) \cdot \frac{(u_0' - u_0) + p(v_0' - v)}{\vartheta_0^2},$$

oder, da der Zähler des Bruches auf der rechten Gleichungsseite offenbar die Schmelzwärme (innere Energie plus äussere

Vermehrung der Entropie.

499

Arbeit) eines Moleküls Eis Q_0 , mit negativem Vorzeichen ausdrückt:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta_0 - \vartheta) \cdot \frac{Q_0}{\vartheta_0^2}.$$

Nun ist im absoluten Centimeter-Gramm-Secunde-Celsiusgrad-System ϑ_0 nahe = 273, ferner die Schmelzwärme eines Gramms Eis nahe = 80.42800.981 (80 die Schmelzwärme in Calorien, 42800 das mechanische Wärmeäquivalent, 981 die Beschleunigung der Schwere), also die molekulare Schmelzwärme in der von uns p. 480 gewählten Einheit des Molekulargewichts: 80.42800.981.18:(828.10⁵) = Q_0 . Damit erhalten wir aus der letzten Gleichung:

$$\frac{n_1}{n} = (\vartheta_0 - \vartheta) : 102,$$

d. h. die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102 ist gleich der Concentration (Verhältniss der Molekülezahl des Salzes zu der des Wassers). Da die Concentration eine reine Zahl ist, so ist die Zahl 102 von der Dimension einer Temperatur. Legt man eine einprozentige Lösung (1 Gewichtstheil Salz in 100 Gewichtstheilen Wasser) zu Grunde, so ist $n\text{H}_2\text{O} = 100 n_1 m_1$, oder für $\text{H}_2\text{O} = 18$: $n_1/n = 1/(5,6 \cdot m)$. Dies oben substituiert ergibt:

$$\frac{(\vartheta_0 - \vartheta) \cdot m_1}{18,2} = 1.$$

Vergl. die entsprechende, auf ganz anderem Wege abgeleitete Gleichung von van't Hoff¹⁾, in welcher rechts statt der Zahl 1 wieder die schon oben erwähnte Constante i auftritt, deren Bedeutung wir sogleich untersuchen werden.

Scheinbare Abweichungen von der Theorie.

Wenn man die von uns im Obigen entwickelten Folgerungen der Theorie, insbesondere die Gesetze der Dampfspannung und des Gefrierpunktes verdünnter Salzlösungen mit den Ergebnissen der in neuerer Zeit hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen von Wüllner, Rüdorff,

1) van't Hoff, l. c. p. 24.

de Coppel und hauptsächlich Raoult¹⁾ vergleicht, d. h. wenn man die von der Theorie geforderte Relation zwischen der Verminderung der Dampfspannung, resp. der Gefrier temperatur einerseits und dem Moleculargewicht des Salzes andererseits an der Hand der Versuchsresultate prüft, so zeigt sich in vielen Fällen eine bemerkenswerthe Abweichung; und wenn auch bei manchen Versuchen die der Gültigkeit jener Relation zu Grunde liegenden Bedingungen, besonders hinsichtlich des genügenden Verdünnungsgrades, nicht ausreichend erfüllt sein mögen, so lässt sich doch nicht verken nen, dass bei vielen, ja bei den meisten Salzen, die genannte Abweichung nicht derartigen secundären Umständen zugeschrieben werden kann. Es zeigt sich nämlich, dass in den oben p. 497 und 499 für die Dampfspannung und den Gefrierpunkt einprozentiger Lösungen abgeleiteten Gleichungen die Einsetzung der beobachteten Werthe und des Molecular gewichts m_1 des Salzes die linke Gleichungsseite keineswegs gleich 1 macht, sondern dass meistens ein etwas grösserer Werth resultirt. Dieser Umstand hat van't Hoff veran lasst, an die Stelle der von Guldberg und Waage gegebenen allgemeinen Gleichgewichtsgleichung eine andere zu setzen, die sich von jener durch Einführung einer besonderen, von der Natur der gelösten Substanz abhängigen Constanten i unterscheidet, in der Art, dass statt der Zahl 1 in jenen Relationen die Constante i auftritt. van't Hoff hat auch für eine Reihe von in Wasser löslichen Substanzen die Werthe von i nach verschiedenen Methoden berechnet.²⁾

Es fragt sich nun, wie sich die von uns entwickelte Theorie, die in ihren Grundlagen von der van't Hoff'schen wesentlich verschieden ist, zu diesen Verhältnissen zu stellen hat. Die Voraussetzungen, auf welche sie sich gründet, sind so allgemeiner Natur, dass sich schwer an ihnen etwas ändern lässt. Dieselben bestehen einerseits in der Annahme der unbeschränkten Gültigkeit des Entropieprincips, andererseits in der, dass alle Substanzen sich durch genügende

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. 1. p. 408 ff. 1885.

2) van't Hoff, l. c. p. 27.

Vermehrung der Entropie.

501

Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung in den vollkommenen Gaszustand bringen lassen, und dass für diesen Zustand das Avogadro'sche Gesetz gültig ist. Wollte man eine von diesen Annahmen aufgeben, so hiesse das gerade an denjenigen Gesetzen rütteln, die uns unter allen als das zuverlässigste Fundament aller theoretischen Untersuchungen erscheinen, und in denen wir gerade den Hauptvorzug der von uns eingeschlagenen Methode erblicken. Ehe wir uns zu einem solchen Schritt entschliessen, müssen wir vielmehr alles aufbieten, um mit anderen Annahmen durchzukommen.

So bleibt nichts übrig, als die theoretischen Formeln für Dampfspannung und Gefriertemperatur als in der That gültig anzuerkennen und den Grund der beobachteten Abweichungen in einer unrichtigen Anwendung derselben zu suchen. Da aber die Werthe der Dampfspannung und der Gefriertemperatur, weil direct aus der Beobachtung hervorgehend, als der Ausdruck von Thatsachen aufgefasst werden müssen, so sind wir zu der Annahme genötigt, dass der Werth des Moleculargewichtes m_1 eines Salzes in der Lösung, deren Dampfspannung oder Gefrierpunkt beobachtet wurde, nicht derjenige ist, wie ihn die theoretische Ableitung der Relation voraussetzt; mit anderen Worten: Jede scheinbare Abweichung von der Theorie ist ein Anzeichen dafür, dass die Moleküle des Salzes in der Lösung nicht diejenigen sind, die man gemeinlich als solche betrachtet, sondern dass das Salz in der Lösung eine chemische Veränderung erfahren hat.

Es ist leicht nachzuweisen, dass und in welcher Weise eine chemische Veränderung (Zersetzung) des Salzes in der Lösung die Form der theoretischen Relation modifizirt. Nehmen wir nämlich an, die Salzmoleküle seien nicht alle gleichartig, sondern es befänden sich unter ihnen n_1 mit dem Molekulargewicht m_1 , ferner n_2 mit dem Molekulargewicht m_2 u. s. w., so würde das Symbol des in Betracht kommenden Systems sein:



wobei n' . H_2O entweder Dampf oder Eis bedeutet. Die Concentrationen werden dann:

502

M. Planck.

$$C = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \dots}, \quad C_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \dots},$$

$$C_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \dots} \text{ u. s. w.}$$

$$C' = \frac{n'}{n} = 1.$$

Wenn ein Molecül Wasser verdampft, resp. gefriert, so ist:

$$\nu = -1, \quad \nu_1 = 0, \quad \nu_2 = 0, \dots \quad \nu' = 1,$$

und die Gleichgewichtsformel (IV) wird:

$$-\log C = -\varphi' + \varphi,$$

oder mit Rücksicht auf den Werth von C (nahe = 1):

$$\frac{n_1 + n_2 + \dots}{n} = -\varphi' + \varphi.$$

Hieraus leitet sich genau in derselben Weise wie oben das Gesetz der molecularen Dampfspannung und der Gefrierpunktserniedrigung her:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{102} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \dots}{n},$$

d. h. für irgend eine verdünnte wässrige Lösung ist die verhältnismässige Erniedrigung der Dampfspannung oder auch die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102, direct gleich dem Verhältniss der Zahl aller Moleküle des gelösten Stoffes (einerlei ob sie gleichartig oder ungleichartig sind) zu der Zahl der Wassermoleküle. Diese Formel beansprucht genaue numerische Gültigkeit, sie ergibt für die meisten Stoffe eine grössere Molekülzahl als die gewöhnlich angenommene, d. h. eine theilweise oder vollkommene chemische Zersetzung der Stoffe in der Lösung.

Wenn auch die Consequenzen dieses Satzes eine wesentliche Modificirung der bisher im ganzen herrschenden Anschauungen über die Constitution von Lösungen verlangen, so ist mir doch keine Thatsache bekannt, welche ihre Unhaltbarkeit beweisen würde. Ja, es scheinen manche Beobachtungen auf anderen Gebieten (die verhältnismässig starken Affinitäten verdünnter Lösungen, die an die Eigenschaften des

status nascendi erinnern, die leichte Zersetzbarkeit durch die schwächsten galvanischen Ströme, die Erscheinungen der inneren Reibung) gerade dafür zu sprechen, dass in allen verdünnten Lösungen eine mehr oder minder vollkommene Zersetzung der Moleküle der gelösten Stoffe statt hat. Diese Auffassung schliesst sich übrigens gut den von L. Meyer¹⁾, W. Ostwald²⁾, S. Arrhenius³⁾ über die Beschaffenheit der Moleküle gelöster Stoffe entwickelten Ansichten an, indem sie nur noch um einen Schritt weitergeht und die Stufe des Zersetzunggrades numerisch feststellt. Auch der Ausgangspunkt der Theorie van't Hoff's, dass ein Stoff sich in verdünnter Lösung wie ein vollkommenes Gas verhält, kann schliesslich zu ähnlichen Folgerungen führen. Denn wie bei vollkommenen Gasen die abnormalen Dichten durch eine Zersetzung der Moleküle erklärt werden, so kann man die Abweichung des Werthes der Constanten i des Gesetzes von Boyle und Gay-Lussac⁴⁾ von dem normalen Werth 1 einer Zersetzung der Moleküle des gelösten Stoffes zuschreiben. Jedenfalls steht soviel fest, dass die Annahme des von uns hier abgeleiteten Gesetzes die einzige Möglichkeit bietet, um die bisher als die solidesten Grundlagen der Forschung erkannten und bewährten allgemeinen Principien der Thermodynamik mit den Ergebnissen der Erfahrung in Einklang zu bringen.

Kiel, Juli 1887.

1) L. Meyer, Moderne Theorien d. Chemie. p. 327.

2) W. Ostwald, l. c. 1. p. 817.

3) S. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chemie. 1. p. 297. 1887. Mém. de l'Acad. de sc. de Suède. 6. Juni 1883.

4) van't Hoff, l. c. p. 14.

1891.

ANNALEN

Nr. 11.

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XLIV.

I. Ueber das Princip der Vermehrung der Entropie;
von Max Planck.

Vierte Abhandlung.

Gesetze des electrochemischen Gleichgewichts.

Einleitung.

Wenn der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie allgemeine Gültigkeit besitzt, wenn es also unter allen verschiedenartigen in der Natur wirksamen Kräften keine einzige gibt, durch deren Benutzung sich Wärme ohne Compensation aus einem kälteren in einen wärmeren Körper schaffen lässt, so muss sich die Bedeutung des Princips der Vermehrung der Entropie auf sämmtliche Naturkräfte erstrecken, und es ist zu erwarten, dass man daraus, wie bei thermischen und chemischen, ebenso auch bei electrischen und anderen Vorgängen auf die Grundbedingungen für das Gleichgewicht und für die Richtung einer von selbst eintretenden Veränderung schliessen kann. Diese Folgerung habe ich in der vorliegenden Abhandlung für electrochemische Vorgänge geprüft und sie in allen Punkten, wo die Erfahrung eine bestimmte Entscheidung zulässt, bestätigt gefunden. Daraus wird dann bis auf weiteres zu schliessen sein, dass auch in den übrigen Punkten dieselbe Theorie sich bewähren wird.¹⁾

1) C. Neumann, Ber. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. 2. März 1891, p. 135, hat neuerdings das Princip der Vermehrung der Entropie als sehr bedenklich bezeichnet. Es ist mir aber trotz sorgfältiger Bemühung einstweilen nicht gelungen, in seinen scharfsinnigen Ausführungen auch nur einen Punkt ausfindig zu machen, der einen Widerspruch mit diesem Princip aufweist. Vermuthlich gründet sich also das Bedenken auf die

Wenn daher im Folgenden auch in vieler Beziehung Bekanntes berührt wird, so scheint es mir doch von allgemeinerem Interesse zu sein, die verschiedenen Arten des electrochemischen Gleichgewichts, wie sie bei der Berührung heterogener Leiter (Metalle, Electrolyte) auftreten können, unter dem angegebenen neuen Gesichtspunkt systematisch zusammenzustellen. Am fruchtbarsten gestalten sich die Resultate für verdünnte Lösungen, da deren Entropie durch die thermodynamischen Untersuchungen bereits bekannt ist. Sie führen eintheils zu einer neuen, von den üblichen Anschauungen unabhängigen Bestätigung der von W. Nernst aufgestellten Theorie der electromotorischen Wirksamkeit der Ionen in Lösungen und an unpolarisirbaren Electroden, wodurch bekanntlich die von H. v. Helmholtz begründete Theorie der Concentrationsketten noch weiter specialisiert wird, anderntheils zu entsprechenden, aber nicht so weit gehenden Sätzen über polarisirbare Electroden, die sich zum Theil mit den von G. Lippmann, H. v. Helmholtz und E. Warburg aufgestellten Theorien decken und auch im Zusammenhang mit denselben besprochen sind.

§ 1. Allgemeine Definition und Eigenschaften der Entropie.

Die Erfahrung, dass in allen Processen der Natur, wenigstens der anorganischen, sich ein gewisser Fortschritt ausdrückt, sodass eine vollständige Rückkehr der Welt in einen vorher einmal innegehabten Zustand unmöglich ist, hat zu folgendem Satze geführt: es existirt eine Function, abhängig von dem jeweiligen Zustande der Welt, deren Werth durch die in der Natur vor sich gehenden Veränderungen stets vergrössert wird; dies ist das zuerst von Clausius ausgesprochene Princip, das den Ausgangspunkt unserer Untersuchungen bildet. Nennen wir jene Function Entropie, so haben wir damit zugleich die bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse einzige mögliche Definition dieses Begriffes

in dem Princip enthaltene grosse Verallgemeinerung; aber diese erscheint mir gerade als ein entscheidender Vorzug, da sie zunächst eine sehr einfache und präzise Fassung des zweiten Hauptsatzes, und dann eben dadurch eine Reihe von weiteren Folgerungen ermöglicht, die sich an der Erfahrung prüfen lassen.

in seiner allgemeinsten Bedeutung ausgesprochen. Das Wachsthum der Entropie schliesst offenbar jede Rückkehr der Welt in einen ihrer früheren Zustände aus.

Wenn wir auch nicht im Stande sind, den allgemeinen Ausdruck der Entropiefunction anzugeben, so kennen wir doch von ihm schon einige Eigenschaften. Die erste ist, dass die Entropie der Welt durch eine Summe von Functionen dargestellt wird, deren jede sich nur auf einen einzelnen Körper (oder Körpertheil) bezieht. Nennen wir ein solches Glied der Summe die Entropie des betreffenden Körpers, so ist die Entropie der Welt gleich der Summe der Entropieen aller Körper. Wenn wir nun einen Process ins Auge fassen, an dem nur eine beschränkte Anzahl von Körpern betheiligt ist, so dürfen wir das Princip der Vermehrung der Entropie für diese Körper allein aussprechen, da dann der Zustand aller übrigen Körper des Weltalls und somit auch ihre Entropieen als constant betrachtet werden können, ohne den Verlauf des Processes zu alteriren.

Eine zweite Eigenschaft der Entropie eines Körpers ist die, dass ihr Werth weder von seinem Bewegungszustand, noch von solchen Kräften abhängt, welche diesen Bewegungszustand zu ändern streben, also z. B. nicht von der Schwere und nicht von den ponderomotorischen Kräften electrischen oder magnetischen Ursprungs. Denn jeder Process, der nur mechanische Änderungen umfasst, lässt sich vollständig rückgängig machen und kann infolge dessen nicht mit einer Vermehrung der Entropie verbunden sein, sondern muss deren Werth unberührt lassen. Ein solcher Process bildet übrigens, wie alle reversibeln Processe, immer nur einen idealen Grenzfall, schon deshalb, weil Reibungsvorgänge, die stets mit Entropievermehrung verbunden sind, niemals ganz vermieden werden können. — Dagegen wird die Entropie eines Körpers abhängen von dessen gesamten inneren Zustand: der Temperatur, Dichte, molecularen Zusammensetzung, electrischen Ladung u. s. w.

So lange man sich auf thermische und thermodynamische Veränderungen beschränkt, wird die Entropie durch den bekannten, zuerst von Clausius aufgestellten Differentialausdruck vollständig definirt. Wenn z. B. die Veränderung

darin besteht, dass von einem Körper mit der Temperatur ϑ_1 die unendlich kleine Wärmemenge Q auf einen zweiten Körper mit der Temperatur ϑ_2 übergeht, so nimmt die Entropie des ersten Körpers dadurch ab um Q/ϑ_1 , die Entropie des zweiten nimmt aber zu um Q/ϑ_2 , sodass die gesammte Entropieänderung beträgt:

$$Q \cdot \left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1} \right).$$

Wenn nun $\vartheta_1 > \vartheta_2$, so ist dieser Betrag positiv, die Veränderung kann also in der Natur stattfinden; ist $\vartheta_1 = \vartheta_2$, so ist die Veränderung umkehrbar; ist aber $\vartheta_1 < \vartheta_2$, so ist sie, für sich allein genommen, unmöglich. Um in diesem Falle die Wärme Q aus dem ersten in den zweiten Körper zu schaffen, muss zugleich eine als Compensation dienende andere, mit Entropievermehrung verbundene Veränderung stattfinden, von solcher Beschaffenheit, dass die Änderung der Gesamtentropie positiv oder wenigstens 0 wird. Dann liefert offenbar der obige Ausdruck das Maass für die mindestens erforderliche Compensation.

Ziehen wir nun aber auch electrische Vorgänge in den Kreis der Betrachtungen, so wird der Ausdruck der Entropie entsprechend zu verallgemeinern sein. Zu der bisherigen thermodynamischen Entropie gesellt sich die electrische Entropie, die dadurch definiert ist, dass bei allen in der Natur stattfindenden Veränderungen die Summe der gesammten thermodynamischen und electrischen Entropien an Grösse zunimmt. Nehmen wir auch hierfür ein einfaches Beispiel.

Wenn ein schwacher galvanischer Strom, ohne merkliche Joule'sche Wärme, eine Zeit lang durch die auf der Temperatur ϑ befindliche Löthstelle zweier Metalle in solcher Richtung strömt, dass durch ihn eine Peltier'sche Erwärmung Q der Löthstelle bewirkt wird, so wird dadurch — ohne dass man nach der Ursache des Phänomens zu fragen braucht — die thermodynamische Entropie der Metalle an der Löthstelle um Q/ϑ vergrössert. Der Process ist aber umkehrbar, daher ist die Änderung der Gesamtentropie gleich Null, und daraus folgt, dass gleichzeitig die electrische Entropie um Q/ϑ verkleinert wird. Dies kann nur dadurch bedingt sein, dass eine gewisse Electricitätsmenge aus dem

einen Metall ins andere tritt. Denn dies ist erfahrungs-gemäss die einzige electrische Veränderung, welche die be-sprochene thermische begleitet und begleiten muss; denn sie allein bestimmt das Phänomen vollständig, namentlich kommt es nicht auf den weiteren örtlichen und zeitlichen Verlauf des Stromes an.

Es sollte hier nur an einem einfachen Fall die Existenz der electrischen Entropie nachgewiesen werden; einen spe-ciellen Ausdruck für sie werden wir erst im fernerem Ver-laufe unserer Betrachtungen einführen. (Vgl. unten p. 399).

§ 2. Ableitung der Hauptgleichung für den zu betrachtenden Fall.

Wir werden im Folgenden unsere Vorstellungen immer richten auf ein System von electrisch verbundenen Leitern, die einen einfach oder mehrfach zusammenhängenden Raum bilden (offene, einfach geschlossene oder verzweigte galva-nische Kette), doch so, dass es keine Stellen gibt, wo sich mehr als 2 Leiter gleichzeitig berühren. Das ganze System be-finde sich im mechanischen Gleichgewicht und auf gemein-samer Temperatur ϑ und sei umgeben von einem Isolator (z. B. Luft) von der gleichen Temperatur. Es möge hier gleich vorei-fend bemerkt werden, dass der electrische Einfluss des Iso-lators niemals in Betracht kommen wird, da wir die Beschaf-fenheit der an ihn grenzenden Leiterflächen stets ungeändert lassen werden. Eben deshalb werden wir freilich auch nichts über diese Beschaffenheit erfahren.

Wenn nun mit dem beschriebenen System in der Natur irgend eine Veränderung thermischer, chemischer oder elec-trischer Art vor sich geht, so ist sie nach unserem Princip jedenfalls so gerichtet, dass die Gesamtentropie (des Leiter-systems und des Isolators) vergrössert wird. Dadurch erhalten wir sogleich den Satz, der eine für das Gleich-gewicht des Ganzen hinreichende Bedingung ausspricht. Ist nämlich ein bestimmter Zustand des Systems gegeben, von der Beschaffenheit, dass unter allen denkbaren Veränderungen des Zustandes keine einzige existirt, die eine Vermehrung der Gesamtentropie herbeiführen würde, so kann thatsäch-lich gar keine Veränderung eintreten.

Hierbei müssen natürlich zunächst alle die unendlich verschiedenen unter den gegebenen Verhältnissen möglichen Veränderungen berücksichtigt werden; es wird aber auch gestattet sein, solche Veränderungen ausser Betracht zu lassen, von denen man schon von vornherein aus irgend welchen Gründen weiß, dass sie in der Natur nicht stattfinden, und dies erleichtert jedesmal die Rechnung in hohem Grade.

Es ist indess wohl nicht überflüssig, wiederholt zu betonen, dass in diesem Satze nur eine hinreichende, nicht eine nothwendige Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen ist; d. h. es kann wohl vorkommen, dass in einem System Gleichgewicht stattfindet, ohne dass die Bedingung des absoluten Maximums der Entropie erfüllt ist. Man darf also aus der thatsächlichen Feststellung solcher Gleichgewichtszustände keinen Einwand gegen die Gültigkeit des Entropieprincips herleiten. Die Erscheinungen der Uebersättigung, Unterkühlung, sowie jede unbeständige chemische Verbindung liefern Beispiele¹⁾ für diesen Fall, vielleicht lassen sich auch gewisse scheinbare Abweichungen von den Gesetzen der Gleichgewichtszustände verdünnter Lösungen, besonders fester, auf diesen Umstand zurückführen.

Zur Erklärung derartiger Erscheinungen reicht das Entropieprincip nicht aus; sie haben alle das gemein, dass sie eine gewisse Verzögerung der Herstellung des absoluten, dem Maximum der Entropie entsprechenden Gleichgewichtszustandes darstellen, sowie etwa in der Mechanik der Übergang in das stabile Gleichgewicht durch gewisse Einflüsse, z. B. durch Reibung, verzögert oder verhindert werden kann. Wir werden von ihnen im Folgenden ganz abschneiden können, da sie beim electrochemischen Gleichgewicht wegen der leichten Beweglichkeit der Electricität und der dadurch bedingten schnellen Herstellung des electricischen Gleichgewichts keine Rolle spielen.

Bezeichnen wir also mit S die Gesammtentropie unseres Leitersystems, mit S' die Entropie des umgebenden Isolators,

1) Vgl. auch das merkwürdige Verhalten des gelben Phosphors. E. Riecke, Zeitschr. f. physikal. Chem. 7. p. 115. 1891; ferner besonders die Arbeiten von Bakhuis Roozeboom, die neueste: Arch. néerl. 24. p. 233. 1891. Beibl. 15. p. 299. 1891.

so ist eine hinreichende Bedingung des Gleichgewichts ausgesprochen in der Bedingung:

$$\delta S + \delta S' \leqq 0,$$

vorausgesetzt, dass dieselbe gültig ist für jede beliebige unter den gegebenen Verhältnissen mögliche unendlich kleine Veränderung.

Die Entropie S' des umgebenden Mediums kann nur durch Wärmeaufnahme oder -abgabe an das Leitersystem geändert werden; denn Electricität wird von dem Medium überhaupt nicht aufgenommen, und eine Compression oder Ausdehnung, die allenfalls eintreten kann, ändert, da sie mechanisch umkehrbar ist, nichts an dem Werthe der Entropie. Wir haben daher:

$$\delta S' = \frac{Q}{\vartheta},$$

wobei Q die während der Veränderung aus dem Leitersystem in den Isolator übergegangene Wärme bezeichnet.

Berücksichtigen wir nun weiter, dass nur solche Veränderungen in Betracht kommen können, die dem Princip der Erhaltung der Energie Genüge leisten. Die gesammte Energie des Leitersystems: U kann nur durch äussere Wirkungen verändert werden. Dieselben bestehen einmal in der Abgabe der Wärme Q an das umgebende Medium, ausserdem nur in äusserer mechanischer Arbeit. Bezeichnen wir also mit A die während der Zustandsänderung von dem Leitersystem bei der Ueberwindung äusserer Kräfte geleistete mechanische Arbeit, so ist:

$$(1) \quad \delta U = -Q - A.$$

Aus dieser Gleichung kann offenbar, bei einer ganz beliebig angenommenen Zustandsänderung des Leitersystems, Q immer so bestimmt werden, dass dem Energieprincip genügt wird; d. h. man kann die Wärmeabgabe an das umgebende Medium immer so einrichten, dass das Leitersystem selber eine ganz beliebige Zustandsänderung erfährt. Von diesem Satze wollen wir im Folgenden überall Gebrauch machen; wir brauchen dann bei der Aufstellung der Zustandsänderung des Leitersystems auf das Energieprincip gar keine Rücksicht zu nehmen, sondern können uns, indem wir nur die Verfügung über den Werth von Q zu diesem Zwecke

offen halten, für jeden einzelnen Fall den passenden Werth von Q aus der letzten Gleichung hergenommen denken. Wenn wir z. B. den Durchgang von Electricität durch eine Electrode in einen Electrolyten betrachten, so dürfen wir von der durch die Wärmetonung bedingten Temperaturänderung ganz absehen, da wir die entstandene Wärme in das umgebende Medium abgeleitet denken können.

Durch Substitution des Werthes von Q in den obigen Ausdruck von $\delta S'$ erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung:

$$\delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} \leqq 0,$$

in welcher nunmehr nur solche Grössen vorkommen, die sich auf den Zustand des Leitersystems selber beziehen.

Diese Bedingung reducirt sich für viele Fälle auf eine noch einfachere Form. Häufig sind die Veränderungen, welche in dem System eintreten können, derart, dass sie nach beiden Richtungen hin stattfinden können, nämlich dass zu einem System von Variationen δ der Variabeln des Zustandes auch die entgegengesetzten Variationen $-\delta$ von vornherein möglich, d. h. mit den gegebenen Bedingungen verträglich sind. In diesem Falle kann offenbar die letzte Bedingung nur dadurch erfüllt werden, dass für alle möglichen Veränderungen:

$$(2) \quad \delta S - \frac{\delta U + A}{\vartheta} = 0.$$

Denn hätte man ein System von Variationen, welche den Ausdruck links < 0 machten, so brauchte man nur die entgegengesetzte zu nehmen, um eine Veränderung zu erhalten, die der Bedingung nicht genügt. Da sich unsere folgenden Untersuchungen durchaus auf derartige Veränderungen δ beschränken werden, deren Vorzeichen auch umgekehrt werden kann¹⁾, so haben wir stets die letzte Form der Gleichgewichtsbedingung zu benutzen.

Es versteht sich, dass die Schlüsse, welche sich aus dieser Gleichung ziehen lassen, um so weitgehender ausfallen werden, je Genaueres wir wissen einerseits von den Grössen

1) Hierdurch sind z. B. alle diejenigen Zustände galvanischer Ketten ausgeschlossen, in denen der entgegengesetzte Strom nicht die gerade entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt.

U und S als Functionen der unabhängigen Variablen des Systems, andererseits von den Variationen δ dieser Variablen, welche durch irgend eine specielle Veränderung des Zustandes gleichzeitig bedingt werden. Obwohl in beiden Beziehungen unsere Kenntnisse zur Zeit noch sehr beschränkt sind, wird es doch von Nutzen sein, schon jetzt die wichtigsten Folgerungen ins Auge zu fassen, welche sich aus der hier entwickelten, auf verhältnissmässig breiter Grundlage fundirten Theorie ergeben. Sicher ist aber, dass in dem Maasse, wie sich die Erfahrungen in den genannten beiden Punkten mehrern, die Anwendung der Theorie auf die Bedingungen des Gleichgewichts inhaltreichere Resultate liefern wird.

Fassen wir zunächst das Hauptsächlichste in betreff der Energie U und Entropie S zusammen. Jede dieser Grössen besteht einmal aus einem von der Electricität unabhängigen Theil: der „molekularen“ (thermodynamisch-chemischen) Energie, bez. Entropie, identisch mit den gewöhnlich als innere Energie und Entropie bezeichneten Functionen. Beim Wegfall der electrischen Wirkungen hat dieser Theil allein Bedeutung; in der That überzeugt man sich unmittelbar, dass dann die Gleichung (2) die bekannte thermodynamisch-chemische Gleichgewichtsbedingung liefert.¹⁾ Im allgemeineren Fall treten aber noch andere Glieder hinzu, nämlich zur molekularen Energie zunächst die electrostatische Energie. Dieselbe ist vollständig bekannt; ihr Betrag ist das electrostatische Potential:

$$\frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta \eta'}{r}$$

zu summiren über alle Combinationen zweier in der Entfernung r befindlichen freien Electricitätstheilchen η und η' , eine jede Combination doppelt genommen. Bei einer veränderten Anordnung der Electricität im ruhenden Leitersystem ist also die Änderung der electrostatischen Energie:

$$(3) \quad \frac{1}{2} \sum \sum \frac{\eta' \delta \eta + \eta \delta \eta'}{r} = \sum \delta \eta \sum \frac{\eta'}{r} = \sum \varphi \delta \eta,$$

wenn φ die Potentialfunction bezeichnet. Im letzten Ausdruck können η und φ sowohl im electrostatischen als auch im electromagneticischen Maass gemessen sein.

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 469. 1887.

Endlich müssen wir der Allgemeinheit halber noch die Möglichkeit einer dritten Energieart offen halten, die auf einer directen Wechselwirkung zwischen den ponderablen Molekülen und der Electricität beruht und die ich bei einer früheren Veranlassung als „electromolecular“ Energie bezeichnet habe. Wir wissen zunächst über sie nichts weiter, als dass sie von der Form sein wird:

$$(4) \quad \sum u \eta,$$

worin u von der molecularen (chemischen, thermischen) Beschaffenheit der Substanz abhängt, in welcher sich das Electricitätstheilchen η befindet.

Aehnlich wie der Ausdruck für die Energie wird sich auch der für die Entropie bei Berücksichtigung der Electricität verallgemeinern, nur mit dem Unterschied, dass das neu hinzutretende Glied: die electrische Entropie, dem im § 1 Gesagten gemäss, nicht abhängen kann von dem electrostatischen Potential, da sich electrostatische Energie in vollkommen umkehrbarer Weise in mechanische Arbeit verwandeln lässt, wie die Betrachtung jedes beweglichen Systems von electricisch geladenen Leitern lehrt. Die electrische Entropie wird also ebenso wie die electromolecular Energie von folgender Form sein:

$$(5) \quad \sum s \eta,$$

wobei s nur von der molecularen Beschaffenheit der ponderablen Substanz abhängt.

Um die vollständigen Werthe der Energie und Entropie zu erhalten, müssen die Summationen nicht blos über das Innere, sondern auch über die als sehr dünn anzunehmenden Grenzschichten der Leiter erstreckt werden, und in diesem Umstand liegt für die Nutzbarmachung der Theorie die grösste Schwierigkeit, da über die Anordnung der ponderablen Moleküle und der Electricität in den Grenzschichten so gut wie nichts mit Sicherheit bekannt ist. Doch ist es in vielen Fällen möglich, diese Schwierigkeit zu eliminiren. Da nämlich die Zustandsänderung, welche der Gl. (2) zu Grunde liegt, völlig willkürlich gewählt werden kann, wenn sie nur mit den gegebenen Bedingungen des Systems verträglich ist, wird man sie oft, wenn auch bei weitem nicht

immer, derartig wählen können, dass die Beschaffenheit der Grenzschichten der einzelnen Leiter ganz ungeändert bleibt. Dadurch fallen dann die auf die Grenzschicht bezüglichen Glieder aus der Gleichung heraus. Ueberhaupt werden wir die zu untersuchenden Veränderungen immer so einfach als möglich wählen, um auch möglichst einfache Resultate zu erhalten.

Offenbar ergeben sich für ein bestimmtes Leitersystem immer gerade ebenso viel Gleichgewichtsbedingungen, als verschiedene Arten von Zustandsänderungen in die Gleichung (2) eingesetzt werden, und man kann daher auch von ebenso viel verschiedenen Arten des Gleichgewichts sprechen: von thermischem, chemischem, electrischem u. s. w. Gleichgewicht.¹⁾ Denn die Substitution einer bestimmten Zustandsänderung liefert immer die Bedingung dafür, dass gerade diese Zustandsänderung in der Natur nicht eintreten kann.

Soweit thermische und chemische Veränderungen unabhängig von den electrischen vor sich gehen können, liefern sie die Bedingungen des thermodynamisch-chemischen Gleichgewichts, die ich in der letzten Abhandlung untersucht habe. Im Folgenden werden wir ausschliesslich das electrische Gleichgewicht im Auge haben, und also immer solche Zustandsänderungen betrachten, welche einer veränderten Anordnung der Electricitäten im Leitersystem entsprechen. Die Temperatur ϑ können²⁾ und wollen wir dabei immer als ungeändert annehmen, sodass sich die Gleichung (2) einfacher so schreibt:

$$(I) \quad \delta(U - \vartheta S) + A = 0.$$

In dieser Form zeigt sich der enge Anschluss unserer Theorie an die von H. v. Helmholtz³⁾ aufgestellte Theorie, da die Function $U - \vartheta S$ als die gesamte freie Energie des Leitersystems zu bezeichnen ist.

1) Als electrischen Gleichgewichtszustand bezeichne ich jeden Zustand, in dem sich die Electricität in Ruhe befindet.

2) Dass mit dieser Annahme das Auftreten von Wärmetonungen an der Grenze zweier Leiter nicht ausgeschlossen ist, wurde schon oben p. 392 hervorgehoben.

3) H. v. Helmholtz, Ber. d. Berl. Acad. 2. Febr. 1882. Ges. Abhandl. 2. p. 977. 1883.

Die allereinfachste Zustandsänderung, die durch eine veränderte Anordnung der Electricität in unserem Leitersystem hervorgerufen werden kann, ist die, dass nur im Inneren eines einzigen homogenen Leiters eine Verschiebung von Electricität stattfindet, während im übrigen in allen Leitern des Systems, einschliesslich der Grenzschichten, alles unverändert bleibt. Man kann sich diese Zustandsänderung immer dadurch erfolgt denken, dass an verschiedenen Stellen im Inneren des betreffenden Leiters die (positiven oder negativen) Electricitätsmengen $\delta\eta$ auftreten. Da das System isolirt gehalten wird, so muss dabei die Bedingung gelten:

$$\sum \delta\eta = 0.$$

Benützen wir nun die Gleichgewichtsbedingung (I), so ergibt sich zunächst, dass von der Energie U wie auch von der Entropie S des Systems sämmtliche Theile ungeändert bleiben bis auf die electrostatische Energie; denn auch die electromolekulare Energie und Entropie können sich nicht ändern, weil die Electricität in dem nämlichen homogenen Leiter bleibt. Da auch die äussere mechanische Arbeit $A = 0$ (wie überhaupt bei den meisten folgenden Zustandsänderungen), so ist nach (I) die Änderung der electrostatischen Energie (3):

$$\sum \varphi \delta\eta = 0,$$

oder, in Verbindung mit der letzten Bedingungsgleichung:

$$\varphi = \text{const.},$$

also die Potentialfunction ist im ganzen betrachteten Leiter constant.

Offenbar kann unter denselben Bedingungen dieselbe Schlussfolgerung auch auf den Fall angewendet werden, dass der Leiter, in dem die electrische Veränderung stattfindet, aus mehreren Stücken besteht, die durch beliebige andere Leiter getrennt sind. Dann ist die Summirung Σ über alle einzelnen Stücke des Leiters auszudehnen, und wir erhalten den Satz: Wenn in einem System von homogenen, in Contact befindlichen Leitern zwischen verschiedenen Stücken eines bestimmten Leiters ein Austausch von Electricität möglich ist, bei dem die Beschaffenheit der dazwischen liegenden Grenzschichten, sowie der innere molekulare Zustand

aller Leiter ungeändert bleibt, (thermische Effecte sind nach dem vorigen zugelassen) so besitzen alle Stücke des Leiters das nämliche Potential φ . Die angegebene Bedingung wird nur von metallisch leitenden Körpern erfüllt, für sie allein gilt also der abgeleitete Satz, welcher das Volta'sche Spannungsgesetz ausspricht.

Man muss natürlich daraus auch umgekehrt schliessen: In einem im electricischen Gleichgewicht befindlichen Leitersystem (z. B. offene Kette), das dem Volta'schen Spannungsgesetz nicht folgt, wo also zwei verschiedene Stücke desselben Leiters verschiedenes Potential haben, muss jeder Uebergang von Electricität aus dem einen in das andere Stück, ausser von etwaigen thermischen Wirkungen, immer auch von einer Veränderung der Beschaffenheit der Grenzschichten oder des inneren molecularen Zustandes eines Leiters begleitet sein. Diese Veränderung kann sich in speciellen Fällen ausschliesslich auf die Grenzschichten, oder auch ausschliesslich auf das Innere der Leiter beziehen. Den ersten Fall finden wir verwirklicht bei polarisirbaren Electroden, so lange man sich innerhalb der Grenze der vollkommen umkehrbaren Polarisation hält, — hier ändern sich nur die Grenzschichten, nicht das Innere der Leiter —, den zweiten bei einer Concentrationskette; denn bei dieser besteht die molekulare Veränderung ausschliesslich darin, dass Salz aus dem Inneren einer Lösung in das Innere einer anderen von verschiedener Concentration übergeht, während die Grenzschichten ungeändert bleiben.

Wenden wir uns nun zunächst zu den metallisch leitenden Körpern.

§ 3. Contact zweier Metalle.

Die Zustandsänderung des Systems bestehe nun darin, dass eine (positive) Electricitätsmenge δE aus dem Inneren eines Metalls 1 durch die Grenzschicht hindurch in das Innere eines berührenden Metalls 2 tritt; die Grenzschicht selber kann als ungeändert angenommen werden. In Wirklichkeit wird eine solche Zustandsänderung zwar niemals vorkommen; denn die Electricitäten δE im 2., und $-\delta E$ im ersten Metall werden nicht im Inneren der Metalle als freie Electricitäten

aufreten, sondern weiterfliessen (z. B. an die isolirte Oberfläche der Metalle, oder zum gegenseitigen Ausgleich auf anderem Wege). Es kommt hier aber nicht darauf an, ob die Zustandsänderung wirklich, sondern nur darauf, ob sie mit den gegebenen Bedingungen verträglich ist, und von diesen widerspricht keine der Annahme der geschilderten Zustandsänderung. Der besondere Vortheil, den sie gewährt, beruht darauf, dass die ganze Veränderung, und infolge dessen die Untersuchung sich nur auf das Innere der beiden Metalle erstreckt. Da nun die molekulare Beschaffenheit der beiden Metalle ganz ungeändert bleibt, so brauchen wir bei der Berechnung der Aenderungen δU und δS nur die von der Anordnung der Electricität abhängigen Theile dieser Grössen zu berücksichtigen. Dieselben sind, da das 1. Metall die Electricität $-\delta E$, das 2. die Electricität $+\delta E$ empfangen hat, nach (3), (4) und (5) offenbar:

$$\delta U = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E + (u_2 - u_1) \delta E$$

$$\text{und: } \delta S = (s_2 - s_1) \delta E.$$

Folglich nach Gleichung (I):

$$(\varphi_2 - \varphi_1) \delta E + (u_2 - u_1) \delta E - \vartheta (s_2 - s_1) \delta E = 0,$$

oder die Potentialdifferenz beider Metalle:

$$\begin{aligned} \varphi_1 - \varphi_2 &= \vartheta (s_1 - s_2) - (u_1 - u_2) \\ &= (\vartheta s_1 - u_1) - (\vartheta s_2 - u_2). \end{aligned}$$

Auch diese Gleichung spricht das Volta'sche Spannungsgesetz aus, da die Glieder der Differenz rechts nur von je einem Metall abhängen.

Die Wärmetonung (Peltier'sche Wärme) beim Durchgang der Electricität δE ergibt sich aus der Gleichung (1). Wir dürfen zu ihrer Berechnung denselben idealen Vorgang annehmen, den wir soeben betrachtet haben, da wir wissen, dass der Betrag der entwickelten Wärme nur abhängt von der Menge der Electricität, die durch die Contactfläche gegangen ist, nicht von ihrem sonstigen Verbleiben. Nennen wir also die beim Durchgang der Electricitätseinheit vom 1. zum 2. Metall frei werdende Peltier'sche Wärme π , so ist nach (1):

$$\begin{aligned} \pi \delta E &= Q = -\delta U = (\varphi_1 - \varphi_2) \delta E + (u_1 - u_2) \delta E \\ (6) \qquad \qquad \qquad \pi &= (\varphi_1 + u_1) - (\varphi_2 + u_2). \end{aligned}$$

Also auch die Peltier'sche Wärme gehorcht dem Spannungsgesetz. Durch Substitution ergibt sich ferner:

$$s_1 - s_2 = \frac{\pi}{\vartheta},$$

d. h. die Peltier'sche Wärme ist proportional der Differenz der electrischen Entropien der beiden Metalle, also der Entropieänderung, die durch den Uebergang der Electricität aus dem einen ins andere Metall bedingt ist.

Da π direct beobachtet werden kann, so hat man zur Berechnung der Potentialdifferenz der Metalle noch die Kenntniss ihrer electromolecularen Energie u nöthig; für diese ist aber ein Werth nicht ohne Weiteres zu gewinnen. Daher liefert uns die Theorie keinen bestimmten Aufschluss über diese Potentialdifferenz; es haben vielmehr in ihr noch ganz verschiedenartige Anschauungen nebeneinander Platz. Die Frage nach der Potentialdifferenz zweier Metalle ist, soviel ich sehe, auch heute noch nicht als entschieden zu betrachten, es lassen sich vielmehr alle bekannten Thatsachen mit den extremsten Anschauungen vereinigen.

Nach der Edlund'schen Contacttheorie wäre die Peltier'sche Wärme direct das Maass der Potentialdifferenz, also $\pi = \varphi_1 - \varphi_2$, und nach (6): $u_1 = u_2$, d. h. ein Unterschied der electromolecularen Energie wäre gar nicht vorhanden; man könnte dieselbe überhaupt weglassen. Dann würde die sogenannte Thomson'sche Wärme im Innern eines ungleich erwärmten durchströmten Leiters zurückzuführen sein auf electromotorische Kräfte¹⁾, die im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls auftreten könnten und die der Strom beim Durchfliessen des Metalls zu überwinden hätte.

Nach Faraday's chemischer Theorie dagegen wäre die Potentialdifferenz zweier Metalle $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$, die Peltier'sche Wärme π also nach (6) äquivalent der Differenz der electromolecularen Energieen: $u_1 - u_2$. Der Sitz der thermo-

1) Ich gebrauche die Ausdrücke „electromotorische Kraft“ (besser: Spannung) und „Potentialdifferenz“, wie es gewöhnlich geschieht, als synonym, im Gegensatz zu Pellat, der die „electromotorische Kraft“ zwischen zwei Metallen im wesentlichen durch die Grösse der Peltier'schen Wärme misst. Ann. chim. phys. (6) 19. p. 556. 1890.

electrischen Kräfte befände sich dann ausschliesslich im Innern der ungleichmässig erwärmten Leiter.

Zu diesen beiden Anschauungen habe ich vor einiger Zeit eine dritte, nicht weniger einfache, entwickelt, und ihre Durchführbarkeit gezeigt.¹⁾ Für sie ist charakteristisch die Annahme, dass im Innern eines ungleichmässig erwärmten Metalls keinerlei electromotorische Kräfte auftreten.²⁾ Dann ist sowohl die Potentialdifferenz als auch die electromoleculare Energie bestimmt. Indess dürfte es noch immer verfrüht sein, sich endgültig zu Gunsten einer dieser Annahmen zu entscheiden.

Viel weiter reichende Schlüsse als für Metalle lassen sich aber aus unserer Theorie für verdünnte Lösungen ziehen; denn dort kennen wir einerseits die Ausdrücke der thermodynamischen Entropie und Energie, andererseits erlaubt die Anwendung des Faraday'schen Satzes, dass die Electricität in Electrolyten nur mit den Ionen, und zwar in bestimmten angebbaren Zahlenverhältnissen, wandert, die molecularen Aenderungen anzugeben, die einer bestimmten electricischen Veränderung entsprechen.

§. 4. Ungleichmässig concentrirter Electrolyt.

Der Zustand eines aus verschiedenen gelösten Stoffen zusammengesetzten ungleichmässig concentrirten Electrolyten hänge nur von einer geradlinigen Coordinate x ab, sodass die Concentration eines jeden der gelösten Salze, Säuren oder Basen als Function von x gegeben sei. Wir fragen nach den Bedingungen des electricischen Gleichgewichts.

Dabei müssen wir noch eine Vorfrage erledigen. Der Zustand, von dem wir hier ausgehen, ist offenbar gar nicht der eines absoluten Gleichgewichts. Denn solange nicht die

1) M. Planck, Wied. Ann. 36. p. 624. 1889.

2) J. J. Thomson, Anwendungen der Dynamik auf Physik und Chemie, Leipzig, p. 129. 1890, folgert aus der Existenz der Thomson'schen Wärme mit Hülfe der reciproken Beziehungen, dass electromotorische Kräfte in jedem Leiter auftreten müssen, dessen Temperatur nicht überall dieselbe ist; doch ist dieser Schluss nicht streng. Die Thomson'sche Wärme kann auch durch die Abhängigkeit der electromolekularen Energie (der „spezifischen Wärme der Electricität“) von der Temperatur bedingt werden.

Concentrationen aller einzelnen gelösten Stoffe von x unabhängig sind, wird stets Diffusion eintreten. Wir dürfen also nicht erwarten, dass für jede beliebig angenommene Veränderung des Zustandes die gesammte Entropieänderung verschwinden wird: im Gegentheil wissen wir, dass für eine Veränderung, die im Sinne der fortschreitenden Diffusion angenommen wird, die Entropie zunimmt. Da nun die electrischen Verhältnisse jedenfalls von dem Concentrationszustand abhängen, so werden sie sich auch durch die Diffusion verändern, sodass wir streng genommen gar nicht von einem electrischen Gleichgewicht sprechen können.

Indessen lässt sich zeigen, dass wir auch in diesem Falle von der Gleichung (I) Gebrauch machen können, wenn wir nur die Thatsache in Rechnung ziehen, dass der Ausgleich der Concentrationen durch Diffusion so gut wie unendlich mal so viel Zeit beansprucht, als die Herstellung des electrischen Gleichgewichts, die ja nur einen sehr kurz dauernden galvanischen Strom erfordert. Es wird daher die von der Diffusion herrührende Änderung der Anordnung der Electricität vernachlässigt und das electrische Gleichgewicht von dem Diffusionsgleichgewicht ganz getrennt werden dürfen. Betrachten wir nun in einer im electrischen Gleichgewicht befindlichen Lösung eine unendlich kleine Zustandsänderung, wie sie durch einen galvanischen Strom hervorgerufen wird, den man durch die Lösung fliessen lässt, so darf die Gesamtentropie sich nicht ändern. Denn würde sie etwa zunehmen, so würde sich die Electricität von selber in der angenommenen Richtung in Bewegung setzen (im anderen Falle in entgegengesetzter Richtung), und wir hätten kein electrisches Gleichgewicht. Daraus folgt, dass wir für das electrische Gleichgewicht in einer ungleichmässig concentrirten Lösung unsere Formel (I) anwenden dürfen, vorausgesetzt nur, dass wir ihr nicht eine beliebige, sondern diejenige Zustandsänderung zu Grunde legen, welche durch einen die Lösung durchfliessenden Strom allein hervorgebracht werden würde.

Wir lassen also die positive Electricitätsmenge δE von einer Stelle im Innern der Lösung, die wir mit 1 bezeichnen, nach einer anderen Stelle 2 der Lösung fliessen und berechnen

die Folgerungen aus der Gleichung (I). Nach dem Faraday'schen Gesetz kann die Electricität δE nur mit den Ionen der gelösten Stoffe wandern; wir wollen der Einfachheit halber annehmen, dass sich sämmtliche Ionen aller gelösten Stoffe an der Electricitätsleitung betheiligen. Diese Annahme ist nur in sehr verdünnten Lösungen erfüllt, für welche das Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt, und zugleich nahezu alle gelösten Stoffe in ihre Ionen dissociirt sind. Daher beschränken wir uns im Folgenden ausschliesslich auf solche sehr verdünnte Lösungen.

Da hier, im Gegensatz zu der metallischen Leitung, die Electricität an der ponderablen Materie haftet, so erleiden die electromolecularen Theile der Energie und Entropie gar keine Aenderung, sie kommen also ganz in Wegfall, und wir haben die Grössen U und S einfach auf die electrostatische Energie und auf die thermodynamische Energie und Entropie zu beziehen. Für die Aenderung der electrostatischen Energie haben wir wieder nach (3) den Ausdruck $(\varphi_2 - \varphi_1)\delta E$ zu setzen, für die anderen beiden Grössen benützen wir die Werthe, welche ich in der dritten Abhandlung, gerade für verdünnte Lösungen gültig, abgeleitet habe.¹⁾ Danach ist für irgend einen homogenen Theil der Lösung die Energie:

$$Nu + N'u + N''u'' + \dots$$

und die Entropie:

$$N(s - \log C) + N'(s' - \log C') + N''(s'' - \log C'') + \dots$$

N bezeichnet die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels, N' , $N'' \dots$, alle unendlich klein gegen N , die Molekulzahlen der einzelnen gelösten Stoffe (Ionen), wobei jedoch das Moleculargewicht eines Stoffes nicht auf $H_2 = 2$, sondern auf $H_2 = 242 \cdot 10^{-10}$ bezogen ist, weil dann 1 Molecül irgend eines Stoffes im vollkommenen Gaszustand bei der Temperatur 1 im Volumen 1 den Druck 1 ausübt. Ferner bedeuten die Grössen C die numerischen Concentrationen, d. h.:

$$C = \frac{N}{N + N' + N'' + \dots}, \quad C' = \frac{N'}{N + N' + N'' + \dots},$$

$$C'' = \frac{N''}{N + N' + N'' + \dots}, \quad \dots$$

1) M. Planck, Wied. Ann. 32. p. 486, 488. 1887.

Die Grössen s und u endlich hängen nur von der Natur der gelösten Ionen und des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur und dem Druck ab, und sind hier daher durchaus als constant zu betrachten.

Für eine Concentrationsänderung des betrachteten Theiles der Lösung erhalten wir hieraus, mit Berücksichtigung der Werthe von C, C', C'', \dots als Aenderungen der Energie und Entropie:

$$u \delta N + u' \delta N' + u'' \delta N'' + \dots \quad \text{und:} \\ (s - \log C) \delta N + (s' - \log C') \delta N' + (s'' - \log C'') \delta N'' + \dots$$

Diese Ausdrücke haben wir anzuwenden auf unseren Fall. Wenn in einer Schicht von der Länge dx $n'dx$, $n''dx, \dots$ Moleküle des Lösungsmittels und der gelösten Stoffe sich befinden, so sind diese Grössen für die N, N', N'', \dots einzusetzen; dabei ist zu bedenken, dass die Moleküle des Lösungsmittels vom galvanischen Strom nicht bewegt werden, also $\delta N = 0$.

Die beiden Grenzen der ganzen betrachteten Lösung: die mit 1 und 2 bezeichneten Stellen, erfahren noch eine besondere molekulare Veränderung dadurch, dass in 1 die freie Electricität δE verschwindet, während dieselbe Electricität in 2 auftritt. Dadurch werden an beiden Stellen bestimmte Veränderungen δ der Molekülzahlen N', N'', \dots bewirkt, die wir durch die angehängten Indices 1 und 2 unterscheiden wollen.

Danach lautet der gesamme Werth von $\delta(U - \vartheta S)$ oder $\delta U - \vartheta \delta S$, wie er in (I) einzusetzen ist, für unseren Fall:

$$(7) \left\{ \begin{array}{l} 0 = (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E \\ \qquad + \int_{x_1}^{x_2} dx \{ (f' + \vartheta \log C') \delta n' + (f'' + \vartheta \log C'') \delta n'' + \dots \} \\ \qquad + (f' + \vartheta \log C'_1) \delta N'_1 + (f'' + \vartheta \log C''_1) \delta N''_1 + \dots \\ \qquad + (f' + \vartheta \log C'_2) \delta N'_2 + (f'' + \vartheta \log C''_2) \delta N''_2 + \dots \end{array} \right.$$

Hierbei ist $x_2 > x_1$ angenommen und zur Abkürzung ist die Constante $u - \vartheta s = f$ (freie Energie) gesetzt.

Es erübrigत nun noch, die Molekülzähländerungen festzustellen, die durch den Durchgang der positiven Electricität δE von der Stelle 1 durch alle Querschnitte der Lösung bis zur Stelle 2 bewirkt werden. Da alle Ionen sich an der

Electricitätsleitung betheiligen, so wird in irgend einem Querschnitt jedes dort befindliche Ion, jenachdem es Kation oder Anion ist, die Electricitätsmenge $\pm \alpha e$ mit sich führen, wo e die bekannte Ladung eines einwerthigen positiven Ions und α die Anzahl der Valenzen bezeichnet. Dann wird die von einer bestimmten Gattung der Ionen durch den Querschnitt geführte Electricitätsmenge bestimmt sein durch das Product von αe in die locale Concentration dieser Ionen und in ihre Geschwindigkeit. Letztere ist ihrerseits gegeben durch die „Beweglichkeit“ der Ionen, die zuerst von F. Kohlrausch für eine Reihe von Ionenarten festgestellt wurde, multiplicirt mit der Intensität des electricischen Feldes. Nennen wir also die Beweglichkeitsconstanten der Ionenarten, — einerlei ob diese positiv oder negativ geladen sind, — v' , v'' , ..., so werden die von den Ionen der verschiedenen Arten gleichzeitig durch den Querschnitt geführten Electricitätsmengen (die positiven nach der einen, die negativen nach der anderen Seite) sich verhalten wie:

$$\alpha' C' v' : \alpha'' C'' v'' : \dots$$

Da nun in unserem Fall im Ganzen die Electricitätsmenge δE durch den Querschnitt geht, so ist der Betrag der von der ersten Ionenart hindurchgeföhrten Electricitätsmenge:

$$\frac{\alpha' C' v'}{\alpha' C' v' + \alpha'' C'' v'' + \dots} \delta E$$

und daraus folgt die Zahl der durch den Querschnitt gehenden Ionen erster Art¹⁾, durch Division des vorstehenden Ausdrucks mit $\alpha' e$:

$$\frac{C' v'}{\alpha' C' v' + \alpha'' C'' v'' + \dots} \frac{\delta E}{e},$$

also beträgt die Änderung ihrer Anzahl $n' dx$ in einer Schicht dx der Lösung:

$$\delta n' dx = \mp \frac{\delta E}{e} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C' v'}{\alpha' C' v' + \alpha'' C'' v'' + \dots} \right) dx,$$

wo das obere oder untere Vorzeichen gilt, jenachdem die n' Ionen positiv oder negativ geladen sind, da sie in diesen beiden Fällen in entgegengesetzten Richtungen wandern.

1) Ueber die experimentelle Rechtfertigung dieser Berechnungsweise vgl. schon Hittorf, Pogg. Ann. 103. p. 48. 1858.

Entropie.

405

Diese Werthe für $\delta n'$, $\delta n''$, ... haben wir in die obige Gleichung einzusetzen, ferner für die beiden Grenzstellen 1 und 2 die Werthe:

$$\delta N_1' = \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_1' v'}{a' C_1' v' + a'' C_1'' v'' + \dots}, \quad \delta N_1'' = \dots$$

und:

$$\delta N_2' = \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots}, \quad \delta N_2'' = \dots,$$

denn jenachdem eine Ionenart positiv oder negativ geladen ist, wird durch ihre Wanderung ihre Concentration an der Stelle 2 vermehrt oder vermindert; umgekehrt an der Stelle 1. Dadurch erhalten wir dann:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E \\ + \frac{\delta E}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \cdot \left\{ \mp (f' + \vartheta \log C') \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{C' v'}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots} \right) \mp \dots \right\} \\ \mp \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_1') \frac{C_1' v'}{a' C_1' v' + a'' C_1'' v'' + \dots} \mp \dots \\ \pm \frac{\delta E}{\varepsilon} (f' + \vartheta \log C_2') \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots = 0; \end{array} \right.$$

und nach einer Umformung des Integrals durch partielle Integration:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \int_{x_1}^{x_2} dx \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots}$$

oder in anderer Form, wenn man nach x_2 differentiiert und den Index 2 fortlässt:

$$(9) \quad - \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\vartheta}{\varepsilon} \frac{\pm v' \frac{\partial C'}{\partial x} \pm v'' \frac{\partial C''}{\partial x} \pm \dots}{a' C' v' + a'' C'' v'' + \dots}.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit demjenigen, welchen ich im Verfolg der von Nernst¹⁾ aufgestellten, auf die Wirkungen des osmotischen Druckes begründeten Theorie der Electricitätserregung in verdünnten Electrolyten abgeleitet habe²⁾, so findet man, abgesehen von einigen formellen Unterschieden, absolute Uebereinstimmung. Die a. a. O. mitgetheilte Formel lautet nämlich:

1) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

2) Planck, Wied. Ann. 39. p. 178. 1890.

$$(10) \quad -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{R}{\epsilon} \cdot \frac{\frac{\partial (U-V)}{\partial x}}{U+V},$$

wobei φ , x und ϵ dieselbe Bedeutung haben wie hier. R , der osmotische Druck eines Ions im Volumen 1, ist proportional der Temperatur ϑ , und ausserdem einer von der Natur des Ions unabhängigen Constanten, die in dem hier für das Moleculargewicht benutzten Maasssystem (p. 402) = 1 ist. Die Functionen U und V sind folgendermaassen definiert:

$$U = u' p' + u'' p'' + \dots$$

$$V = v' q' + v'' q'' + \dots,$$

wobei u die Beweglichkeitsconstante, p den osmotischen Druck eines positiven Ions, v und q die entsprechenden Grössen für ein negatives Ion bedeuten. Statt der osmotischen Drucke haben wir in der hier abgeleiteten Formel (9) die numerischen Concentrationen C , die ihnen ja proportional sind. Endlich ist die jetzige Formel insofern etwas allgemeiner, als sie auch auf mehrwerthige Ionen Rücksicht nimmt.

In dem speciellen Falle, dass nur ein einziger Electrolyt, bestehend aus einem α' -werthigen Kation und einem α'' -werthigen Anion, vorhanden ist, hat man wegen der electrischen Ladungen der Ionen überall sehr angenähert:

$$\alpha' C' = \alpha'' C''$$

und durch Integration der Gl. (9):

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\epsilon} \cdot \frac{\frac{v'}{v'} - \frac{v''}{v''}}{v' + v''} \log \frac{C'_2}{C'_1},$$

welcher Ausdruck zugleich die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen des Electrolyten von den Concentrationen C'_1 und C'_2 angibt.

Die Uebereinstimmung der hier abgeleiteten Sätze mit den früher aus den Wirkungen des osmotischen Druckes gefolgerten ist die natürliche Folge davon, dass der osmotische Druck selber eine Consequenz des Princips der Vermehrung der Entropie ist.¹⁾ Die Einführung des osmotischen Druckes führt aber noch weiter, als die hier benutzten all-

1) Planck, Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 187. 1890.

gemeinen Sätze; denn sie lehrt auch die Bewegungsscheinungen im Inneren einer ungleichmässig concentrirten Lösung kennen, auf deren Darstellung wir hier verzichten müssen, da das Entropieprincip über den zeitlichen Verlauf einer Zustandsänderung gar nichts aussagt. Aus diesem Grunde lässt sich auch die Potentialdifferenz zwischen zwei homogenen Lösungen verschiedener Electrolyte nicht aus dem Entropieprincip herleiten. Denn die oben, p. 401, von uns eingeführte Annahme, dass bei der Berechnung des electrischen Gleichgewichts der Vorgang der Diffusion ausser Acht zu lassen ist, verliert ihre Gültigkeit beim Vorhandensein einer Schicht mit sehr starkem Concentrationsgefälle, wie sie bei der Berührung zweier verschiedener Lösungen vorausgesetzt werden muss. In der That kommt man bei der Berechnung der Potentialdifferenz in diesem Falle mit der Gl. (10) nicht aus, sondern muss auf die allgemeineren Bewegungsgleichungen zurückgreifen, aus denen sich erst der stationäre Zustand der Trennungsschicht zwischen beiden Lösungen ergibt.¹⁾

§ 5. Umkehrbare Electroden.

Wenden wir uns schliesslich zur Betrachtung der Potentialdifferenz an der Grenzfläche eines metallischen Leiters und eines Electrolyten, so steht der Anwendung unserer Theorie als Hauptschwierigkeit die Frage gegenüber, welche chemische und electrische Veränderungen (die thermischen sind bekanntlich in unserer Formel eliminiert) an einer solchen Grenzfläche stattfinden, wenn Electricität durch sie hindurchgeht. Wir wollen zunächst im allgemeinen die Erscheinungen charakterisiren, welche sich in dieser Beziehung darbieten.

Wenn man durch Herstellung eines Contactes zwischen den Polen irgend einer aus homogenen Leitern bestehenden galvanischen Kette einen geschlossenen Strom herstellt und nun das System ganz sich selber überlässt, indem nur die Temperatur constant gehalten wird, so findet man im allgemeinen, dass sich die Stromintensität verändert, gewöhnlich

1) Planck, Wied. Ann. 40. p. 561. 1890.

verkleinert, um nach einer gewissen, kürzeren oder längeren, Zeit einen stationären Werth anzunehmen. In Bezug auf diesen stationären Zustand lassen sich offenbar folgende bei den Grenzfälle unterscheiden: 1. dass die Stromintensität bis auf Null herabgesunken ist (vollkommene Polarisation), 2. dass der Strom seinen ursprünglichen Werth ganz ungeändert be halten hat (unpolarisirbare Electroden).

Die Ursache der Veränderlichkeit der Stromintensität kann nur in einer durch den Strom selbst, direct oder indirect, hervorgerufenen Änderung der Beschaffenheit der Oberflächen der Electrolyte liegen, da im Inneren eines jeden homogenen Leiters, sowie an der Berührungsfläche zweier Metalle durch den Strom nichts geändert wird; dieselbe wird jedenfalls zunächst veranlasst durch die Abscheidung, resp. Auflösung der Ionen, die nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise stattfindet und die dann ihrerseits wieder andere secundäre Folgen nach sich ziehen kann, wodurch im allgemeinen sowohl eine Änderung des Widerstandes, als auch eine solche der electromotorischen Kraft der Kette bedingt sein wird.

Unterbricht man nun die Schliessung, so wird sich in vielen Fällen — und auf diese richten wir gerade unser Hauptaugenmerk — die ganze durch den Strom verursachte Veränderung der Electroden nach einiger Zeit wieder vollständig verlieren, sodass diese wieder ihre anfängliche Beschaffenheit annehmen. Das kann nur durch locale physikalische oder chemische Wirkungen geschehen, die von dem electrischen Strome unabhängig verlaufen. Daher wird man auch bei einem dauernden Strome im allgemeinen annehmen müssen, dass ausser den Vorgängen, welche direct durch den Strom bewirkt werden und die eine gewisse Veränderung der Electrodenflächen hervorrufen, immer zugleich auch, unabhängig von ihnen, solche thätig sind, welche diesen Veränderungen entgegenwirken und sie theilweise rückgängig machen können. Auf die Unterscheidung dieser beiden Arten von Vorgängen kommt es im Folgenden hauptsächlich an.

Man kann also den oben beschriebenen stationären Strömungszustand betrachten als das schliessliche Resultat des Zusammenwirkens zweier entgegengesetzter Vorgänge, indem

dabei die von dem Strom hervorgerufene Veränderung immer gerade wieder compensirt wird durch die gleichzeitig stattfindenden, vom Strome unabhängigen Processe localer Natur. Dann lassen sich die beiden oben genannten Grenzfälle in der Weise veranschaulichen, dass im ersten Fall: dem der vollkommenen Polarisation, die ersteren Vorgänge, im zweiten Fall: dem der unpolarisirbaren Electroden, die letzteren weit-aus überwiegen. Denn im ersten Fall bestimmt der Strom allein den Zustand der Electroden, im zweiten hat er gar keinen Einfluss darauf.

Beide Grenzfälle sind aber nur ideal. Denn einerseits: bei polarisirbaren Electroden (z. B. Hg in $\text{SO}_4\text{H}_2\text{aq}$) bleiben bekanntlich immer noch ganz schwache Stromreste bestehen, die dazu dienen, um die immerhin noch merkbaren localen Wirkungen (Diffusion, chemische Vorgänge) wieder zu beseitigen¹⁾, und andererseits: bei unpolarisirbaren Electroden kann man die localen Wirkungen (namentlich Diffusion) niemals so stark annehmen, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche absolut ungeändert bleibt. Nehmen wir z. B. Zn in ZnSO_4 , so wird sich durch einen Strom die Electrode immer zunächst verändern: ist Zn Anode, so wird, infolge der Wanderung von SO_4 zum Zn, die Lösung an der Electrode zunächst concentrirter, im entgegengesetzten Falle wird sie verdünnter, und ehe durch Diffusion aus dem Inneren der Lösung die Concentrationsänderung ausgeglichen, resp. auf eine grössere Strecke hin vertheilt werden kann, muss ein Concentrationsunterschied überhaupt erst vorhanden sein.

Trotzdem werden in vielen Ketten die beiden geschilderten Grenzfälle so nahezu erreicht, dass man auf sie unbedenklich die idealen Voraussetzungen anwenden darf. Gerade diese Grenzfälle bieten sich nun der Theorie als besonders geeignet zur Untersuchung dar, da die für sie geltenden Bedingungen leichter zu übersehen sind, als im allgemeinen Falle. Beide entsprechen vollkommen umkehrbaren Processen; denn eine unpolarisirbare Electrode ändert sich überhaupt nicht, und eine im strengen Sinne vollkommen polari-

1) Hierher gehört auch die electrolytische Convection. H. von Helmholtz, Pogg. Ann. 150. p. 489. 1873; Wiss. Abh. 1. p. 828. 1882.

irbare Electrode kann, wenn sie einmal polarisiert ist, nur dadurch in ihren natürlichen Zustand zurückgebracht werden, dass man einen dem polarisirenden entgegengesetzten Strom, den sogenannten Depolarisationsstrom, hindurchgehen lässt, also den umgekehrten Process ausführt.¹⁾ In Wirklichkeit wird zwar durch eine polarisirbare Electrode niemals genau dieselbe Electricitätsmenge wieder gewonnen, die zur Polarisation aufgewendet wurde, doch gilt dies unter gewissen Voraussetzungen sehr angenähert. Näheres darüber weiter unten im § 7.

§ 6. Unpolarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode durch einen in beliebiger Richtung hindurchgehenden Strom nicht geändert wird, so kann auch die Potentialdifferenz sich nicht ändern, und die Electrode ist unpolarisirbar. Wir betrachten im Folgenden eine solche unpolarisirbare Electrode, die sich im electrischen Gleichgewicht befindet. Dieser Fall kann in doppelter Weise realisiert werden, je nachdem die Electrode in Bezug auf das Kation ($Zn|ZnSO_4$) oder in Bezug auf das Anion ($Hg|Hg_2Cl_2|ZnCl_2$) umkehrbar ist.²⁾ Wir wollen die Anschauung fixiren durch die Betrachtung eines Metalles, das in eine gleichmässig concentrirte Lösung eines Salzes desselben Metalles getaucht ist, und ein Glied einer offenen Kette bildet. Die Lösung nehmen wir gleich als sehr verdünnt an, um unsere obigen Gleichungen auch hier verwerten zu können. Dann muss für jede mit den gegebenen Bedingungen verträgliche Veränderung des Systems die Gleichung (I) gelten.

Als Veränderung wählen wir nun zunächst diejenige, welche eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge δE von einer Stelle 1 im Inneren des Metalles in eine Stelle 2 im Inneren der Lösung übergeht. Nach dem Faraday'schen Gesetz ist damit nothwendig verbunden die Auflösung einer bestimmten Menge des Metalles, die dann in der Form von

1) Ich nehme also den Begriff der umkehrbaren Electroden etwas weiter als Nernst, der ihn nur auf unpolarisirbare Electroden anwendet. Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 147. 1889.

2) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 148. 1889.

positiv geladenen Ionen in der Lösung auftritt. Die negativen Ionen verbleiben in der Lösung, wandern aber alle etwas nach der Electrode zu, sodass die Lösung an der Electrode, die in diesem Falle Anode ist, jedenfalls etwas concentrirter wird. Dadurch ist also eine gewisse Aenderung der molekularen (und auch der electrischen) Beschaffenheit der Electrode bedingt, und diese Aenderung muss in der Gl. (I) mit berücksichtigt werden; sie lässt sich ohne näheres Eingehen auf die unmittelbar an der Electrodenfläche stattfindenden Verhältnisse nicht angeben.

Allein, da die Electrode unpolarisirbar ist, können wir unsere Aufgabe dadurch vereinfachen, dass wir dem beschriebenen Vorgang gleich einen zweiten hinzufügen, nämlich den, dass sich die Aenderung, soweit sie die Beschaffenheit der Electrodenfläche betrifft, durch Diffusion vollständig wieder ausgleicht, sodass die Lösung an dieser Fläche wieder die alte Concentration besitzt. Dieser zweite Vorgang kann nichts an dem Werthe der Gesammtentropie ändern, da er nur die Herstellung des unendlich wenig gestörten Diffusionsgleichgewichtes bedeutet, — ebenso wie etwa der Uebergang einer unendlich kleinen Wärmemenge von einer Temperatur zu einer unendlich wenig davon verschiedenen eine Entropieänderung liefert, die selbst gegen den Betrag der übergegangenen Wärme verschwindet.

Wir dürfen also die Gl. (I) auf diejenige Zustandsänderung anwenden, die dadurch entsteht, dass die Electricität δE an der Stelle 1 innerhalb des Metalles verschwunden, und dafür an der Stelle 2 innerhalb der Lösung aufgetreten ist, ohne dass sich an der Electrode und überhaupt an den dazwischen liegenden Stellen irgend etwas verändert hat. Mit anderen Worten: die der electrischen Ladung δE entsprechende Anzahl von Metallionen ist sammt ihrer Ladung aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Lösung versetzt, während alles übrige, namentlich auch die negativen Ionen, unverändert geblieben ist.

Durch diesen Vorgang wird ausser dem thermodynamischen und dem electrostatischen auch der electromolekulare Theil der Energie und ebenso der Entropie geändert werden; denn wenn auch die Electricität δE mit der ponderablen

Materie fest verbunden bleibt, so wird deren Zustand doch im allgemeinen als verschieden zu betrachten sein, je nachdem sie einen Bestandtheil des festen Metalles bildet oder in Form von Ionen aufgelöst ist. Behalten wir unsere frühere Bezeichnungsweise bei, so ist die Anzahl der übergehenden Ionen $\delta E/\alpha\epsilon$, und daraus erhalten wir, ganz nach dem Muster der Gl. (7), als Bedingung des electrischen Gleichgewichtes:

$$(11) \quad (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{\alpha\epsilon} f_1 + \frac{\delta E}{\alpha\epsilon} (f + \vartheta \log C_2) = 0.$$

Die Verhältnisse liegen hier insofern viel einfacher als oben, weil die Veränderung sich nur auf Einen Stoff und nur auf die Grenzstellen 1 und 2 bezieht. Dagegen sind die Functionen f hier etwas complicirter, weil sie ausser dem thermodynamischen auch noch den electromolecularen Theil der freien Energie enthalten; wesentlich ist aber, dass sie nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels, sowie von der Temperatur abhängen, nicht von der Concentration C_2 der Metallionen in der Lösung, und nicht von der Beschaffenheit des Anions. Setzen wir zur Vereinfachung:

$$f_1 - f = \vartheta \log C_1,$$

wobei C_1 ebenfalls die genannten Eigenschaften der Grössen f besitzt, so ist:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \frac{\vartheta}{\alpha\epsilon} \log \frac{C_2}{C_1}.$$

Je nachdem $C_2 \geqslant C_1$, hat das Metall oder die Lösung ein höheres Potential. In einer hinreichend verdünnten Lösung muss sich das Metall stets negativ laden.

Der Inhalt der letzten Gleichung deckt sich vollkommen mit der von Nernst für die Potentialdifferenz einer unpolarisirbaren Electrode angegebenen Formel; denn statt des hier auftretenden Verhältnisses der Concentration C_2 der Metallionen in der Lösung zu einer nur von der Natur des Metalles und des Lösungsmittels abhängigen Constanten C_1 findet sich dort das Verhältniss des der Concentration proportionalen osmotischen Druckes der Metallionen in der Lösung zu der von Nernst als „Lösungstension“ des Metalles bezeichneten Constanten. Wegen der befriedigenden Uebereinstimmung mit allen bisherigen Erfahrungen, sowie

mit der von H. von Helmholtz begründeten Theorie der Concentrationsketten brauche ich nur auf die grundlegenden Untersuchungen von Nernst¹⁾ zu verweisen.

Die angeführte Formel behält ihre Bedeutung ungeändert, wenn in der Flüssigkeit noch beliebige andere Stoffe gelöst sind, falls nur die Voraussetzung gültig bleibt, dass die Beschaffenheit der Electrodenfläche durch einen hindurchgehenden Strom nicht geändert wird. Diese Bedingung wird um so weniger erfüllt sein, je reichlicher die Salzlösung mit fremden Stoffen vermengt ist, weil sich diese dann auch leicht an der Electrode ausscheiden und dieselbe modifizieren.²⁾

§ 7. Vollkommen polarisirbare Electroden.

Wenn die Beschaffenheit einer Electrode und somit auch die an ihr bestehende Potentialdifferenz $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$, wo 1 das Metall, 2 die Lösung bezeichnet, nur von Einer Variablen abhängt, nämlich von der Menge E der durch sie hindurchgegangenen Electricität (positiv, wenn die positive Electricität aus dem Metall in die Lösung gegangen ist), so nennen wir die Electrode vollkommen polarisirbar. Dann wird jeder durch sie gehende Strom eine Änderung ihres Zustandes, umgekehrt aber auch jede Zustandsänderung der Electrode einen Strom bedingen; alle vom Strom unabhängige Zustandsänderungen, wie Diffusion, chemische Wirkung, soweit sie nicht selber durch die Strommenge E bestimmt ist, sind also ausgeschlossen.

Diese Bedingung der vollkommenen Polarisirbarkeit gilt in Wirklichkeit niemals genau, was schon der Umstand beweist, dass jede polarisirbare Electrode, wenn sie nach beliebiger vorheriger Behandlung isolirt gehalten wird, ihre Beschaffenheit verändert und — in kürzerer oder längerer Zeit — eine bestimmte Potentialdifferenz, die sogenannte „natürliche“ Potentialdifferenz annimmt³⁾; denn eine im Sinne

1) W. Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 129. 1889.

2) Vgl. G. Wiedemann, Galvanismus 2. p. 593. 1883.

3) So sieht man am Capillarelectrometer, wenn, nach vorheriger Einschaltung irgend einer electromotorischen Kraft, die äussere Leitung zwischen den Polen des Electrometers unterbrochen wird, den Quecksilbermaniscus langsam gegen die Nulllage hinwandern, entsprechend der allmählichen Herstellung der natürlichen Potentialdifferenz.

unserer Definition vollkommen polarisirbare Electrode dürfte im isolirten Zustande eine einmal bestehende Potentialdifferenz überhaupt nicht verändern, weil dann der dazu erforderliche Strom nicht durch sie hindurchgehen kann. Hier treten also jedenfalls locale, vom Strom unabhängige Einflüsse physikalischer oder chemischer Natur auf. Um nun eine Potentialdifferenz der Electrode, die von der natürlichen abweicht, gegenüber solchen Einflüssen aufrecht zu erhalten, ist immer ein andauernder, unter Umständen allerdings sehr schwacher Strom nothwendig, der nur geliefert wird, wenn die Leitung geschlossen und eine passende electromotorische Kraft eingeschaltet ist. Diese schwachen Stromreste werden im Folgenden vernachlässigt werden können; dagegen sind wir genehtigt, um den thatsächlichen Verhältnissen einigermaassen näher zu kommen, die Electrode, falls wir ihr Verhalten durch einen längeren Zeitraum betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich anzunehmen, weil nur dann die localen Wirkungen als ausgeschlossen gelten dürfen. Aber auch in diesem Falle gilt die Annäherung an die vollkommene Polarisirbarkeit immer nur bis zu einer gewissen, oft recht kleinen Grenze von E , da bei beliebig gesteigerter Menge der durch die Electrode gehenden Electricität, also bei einem dauernden Strome, der Zustand der Electrode schliesslich immer von E unabhängig wird. Wir betrachten daher ausschliesslich die Vorgänge innerhalb der Grenze der vollkommenen Polarisation, welche durch die Bedingung charakterisiert werden können, dass die durch einen Polarisationsstrom durch die Electrode getriebene Electricitätsmenge E durch den sogenannten Depolarisationsstrom wieder vollständig zum Vorschein kommt.

Die einzige Variable des Zustandes: die durch die Electrode hindurchgegangene Electricitätsmenge E wollen wir als die „Ladung“ der Electrode bezeichnen, ohne damit etwas über eine Ähnlichkeit der Electrode mit einem electrostatischen Condensator aussagen zu wollen. Insbesondere soll dadurch nichts über einen Zusammenhang von E mit der Menge der an beiden Seiten der Electrodenfläche lagernden, durch die Potentialdifferenz bedingten, freien Electricitäten behauptet werden.

Der Nullpunkt von E ist von vornherein ganz willkürlich wählbar, es bieten sich aber für ihn als besonders geeignet zwei in der Natur ausgezeichnete Zustände dar: einmal der schon oben beschriebene Zustand der natürlichen Potentialdifferenz, der in der Natur immer hergestellt werden kann, dann aber auch derjenige Zustand der Electrode, in welchem die Potentialdifferenz $\varphi = 0$ ist. Wenn auch der letztere Zustand lange nicht mit der gleichen Sicherheit festgestellt werden kann, als jener, so ist er doch vollständig definiert, und wir wollen — lediglich aus Zweckmässigkeitsrücksichten, die später hervortreten werden — den Anfangspunkt von E in diesen Zustand verlegen, d. h. wir wollen festsetzen, dass dem Werthe $E = 0$ die Potentialdifferenz $\varphi = 0$ an der Electrode entspricht. Im übrigen lässt sich über die Abhängigkeit der Potentialdifferenz φ von der Ladungsmenge E von vornherein nur das Eine aussagen, dass für jeden stabilen Gleichgewichtszustand φ mit E zugleich wächst. Denn wenn eine kleine positive Electricitätsmenge aus dem Metall 1 in die Flüssigkeit 2 geht, wodurch E wächst, so darf $\varphi_1 - \varphi_2$ nicht abnehmen, weil sonst immer mehr Electricität nachströmen und dadurch die Bedingung des stabilen Gleichgewichts verletzt würde. Für kleine Werthe von E wird überdies φ proportional E sein.

Wir wollen aber unsere Betrachtungen noch etwas erweitern. Bisher haben wir die Grösse der Electrodenfläche stillschweigend als constant angenommen; die Untersuchung wird aber allgemeiner und im Hinblick auf das Lippmann'sche Capillarelectrometer interessanter, wenn wir dieselbe als veränderlich voraussetzen. Dann tritt noch eine zweite Variable des Systems auf: die Grösse der Electrodenfläche σ . Zugleich wird noch eine andere Änderung zweckmässig. Eine einfache Ueberlegung zeigt nämlich, übereinstimmend mit der Erfahrung, dass die Beschaffenheit einer polarisirbaren Electrodenfläche von beliebiger Grösse nicht sowohl bestimmt ist durch die im ganzen hindurchgegangene Electricitätsmenge: die gesammte Ladung E , als vielmehr durch die auf die Flächeneinheit bezogene Ladung: die Dichtigkeit der Ladung, welche wir künftig mit e bezeichnen wollen. In einem Gleichgewichtszustande ist die Beschaffenheit der

Electrodenfläche an allen Stellen die gleiche, und daher die Ladungsdichte e gegeben durch die Gleichung:

$$(12) \quad \sigma \cdot e = E.$$

Die Potentialdifferenz φ ist dann eine bestimmte Function von e , und für $e = 0$ ist auch $\varphi = 0$.

Wenn also die nämliche Electricitätsmenge δE hintereinander durch zwei polarisirbare Electroden mit verschiedenen Oberflächen hindurchgeht, so verhalten sich die entsprechenden Dichtigkeitsänderungen δe umgekehrt wie die Grössen der Oberflächen, und es kann demnach durch die Herstellung geeigneter Flächen das Verhältniss der entsprechenden Aenderungen $\delta \varphi$ der Potentialdifferenzen unter jede Grenze herabgedrückt werden. Dieser Umstand wird bekanntlich benutzt bei dem Lippmann'schen Capillarelectrometer, wo die obere Hg-Fläche so klein gegen die untere angenommen ist, dass auf der letzteren die Ladungsdichte als wesentlich constant gelten darf und daher auch die entsprechende Potentialdifferenz immer der natürlichen zwischen dem Quecksilber und der Säure bestehenden Potentialdifferenz gleichzusetzen ist.

Untersuchen wir nun weiter, wie sich der Zustand der Electrode ändert, wenn deren Oberfläche σ auf mechanischem Wege vergrössert wird. Wir wollen dabei zunächst annehmen, dass während dieses Vorgangs kein Strom durch die Electrode hindurchgeht, indem wir dieselbe isolirt halten — eine Zustandsänderung, die von Lippmann als „adiabatisch“ bezeichnet wird. Wir haben hier also den Fall, der sich beim Capillarelectrometer verwirklicht, wenn wir die Oberfläche des oberen Quecksilbers entweder durch Verminderung des auf dem Meniscus lastenden Druckes oder durch Ausstromlassen von Quecksilber aus dem Capillarrohr vergrössern, während die aussere Leitung unterbrochen ist. Vor Beginn des Versuches besteht dann an beiden Quecksilber-electroden die natürliche Potentialdifferenz, sie befinden sich also auf dem nämlichen Potential.

Es fragt sich aber, wie die bei der Vergrösserung der Electrodenfläche frisch gebildeten Theile der Oberfläche sich im ersten Augenblick ihres Entstehens verhalten werden. Diese Frage kann nur durch die Erfahrung ent-

schieden werden; von vornherein liessen sich verschiedene Möglichkeiten vermuten, von denen jedoch namentlich zwei vor allen anderen durch eine gewisse Wahrscheinlichkeit ausgezeichnet sind: die eine, dass die frisch gebildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz zeigen, die andere, dass sie sogleich die natürliche Potentialdifferenz zeigen; denn ausser diesen beiden Werthen der Potentialdifferenz ist bisher keiner bekannt, der in der Natur irgendwie ausgezeichnet wäre, und um einen solchen handelt es sich hier jedenfalls.

Würde nun die letztere Annahme zutreffen, so würden in dem von uns betrachteten Fall die neu gebildeten Theile der Electrodenfläche sogleich die nämliche Beschaffenheit besitzen, wie die schon vorhandene Oberfläche; dann könnte also die Vergrösserung der Oberfläche von gar keiner Veränderung der Potentialdifferenz begleitet sein, und es dürfte sich zwischen der oberen vergrösserten, bez. abtropfenden Quecksilberelectrode und der unteren unveränderlichen kein Unterschied der Potentiale ausbilden, geradeso wie das bei unpolarisirbaren Electroden wirklich der Fall ist.

Ist aber die erstere Annahme richtig, so muss sich ein solcher Potentialunterschied zeigen, da durch die neu hinzukommenden Oberflächentheile, in denen im ersten Augenblick die Potentialdifferenz 0 besteht, die Beschaffenheit der oberen Electrodenfläche jedenfalls geändert wird. Diese Folgerung ist nun in der That schon durch G. Lippmann experimentell bestätigt worden. Ferner muss sich der Potentialunterschied der beiden Quecksilberelectroden bei fortgesetztem, genügend raschem Abtropfen von der Geschwindigkeit des Abtropfens unabhängig erweisen, sobald nämlich die Oberflächenvergrösserung so schnell vor sich geht, dass die ganze Potentialdifferenz an der Tropfelectrode geradezu = 0 angenommen werden kann. Dies ist ebenfalls durch die Versuche von Quincke¹⁾, A. König²⁾, Ostwald³⁾ und zuletzt Paschen⁴⁾ mit Hülfe seiner „Strahlelectroden“ für viele

1) Quincke, Pogg. Ann. **153**. p. 161. 1874.

2) A. König, Wied. Ann. **16**. p. 35. 1882.

3) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**. p. 583. 1887.

4) F. Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 42. 1890.

polarisirbare Electroden in so hinreichendem Maasse nachgewiesen worden, dass wir allgemein den Satz als bewiesen ansehen können: Bei einer Vergrösserung der Oberfläche einer isolirten, vollkommen polarisirbaren Electrode zeigen die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick gar keine Potentialdifferenz, mithin die Ladungsdichte 0.

Bei nur einmaliger Vergrösserung der Oberfläche bleibt allerdings der veränderte Zustand immer nur kurze Zeit bestehen, da die neuen Oberflächentheile sich, trotz der Isolirung, durch die localen Molecularwirkungen bald wieder zur natürlichen Potentialdifferenz laden — ein Verhalten, was eine im strengen Sinne vollkommen polarisirbare Electrode nicht zeigen dürfte. Indess haben wir diesen Umstand schon oben berücksichtigt, und zur Eliminirung der localen Einflüsse angenommen, dass wir die Electrode, falls wir ihr Verhalten während einer längeren Zeit betrachten wollen, immer in einer geschlossenen Leitung befindlich annehmen. Dann werden die Bedingungen der vollkommenen Polarisirbarkeit tatsächlich sehr nahezu erfüllt sein, d. h. wir dürfen annehmen, dass, wenn die beiden Pole eines Capillarelectrometers metallisch verbunden sind, die Ladung der langsam¹⁾ vergrösserten Oberfläche zur natürlichen Potentialdifferenz gar nicht durch die localen Wirkungen, sondern ausschliesslich durch den in der Schliessung hervorgerufenen galvanischen Strom vollzogen wird.

Electroden, die bei einer Oberflächenvergrösserung keine Äenderung der Potentialdifferenz zeigen, müssen wir ganz von der Betrachtung ausschliessen. Dahin gehört z. B. der Fall, dass Quecksilber in eine Merkuronitratlösung tropft, weil hier die Ladung durch die localen Vorgänge so gut wie momentan erfolgt, — eine Erscheinung, die bekanntlich Pellat zu dem durch nichts gerechtfertigten Schluss verleitet hat, dass Metalle gegen Lösungen ihrer Salze gar keine Potentialdifferenz zeigen.²⁾

Wenn die Vergrösserung der Electrodenfläche nicht „adiabatisch“, sondern bei irgend einer constanten Potentialdifferenz φ der Electrode stattfindet, was sich beim Capillar-

1) Da es sich hier nur um Gleichgewichtszustände handelt.

2) Vgl. z. B. Braun, Wied Ann. 41. p. 449. 1890.

electrometer durch Einschaltung einer constanten electromotorischen Kraft bequem erreichen lässt, so wird nach dem aufgestellten Satze zur Herstellung des electricischen Gleichgewichts ein Ladungsstrom erforderlich sein, der gerade hinreicht, um die neuen Theile der Oberfläche von der Potentialdifferenz 0 auf die Potentialdifferenz φ zu bringen. Nur in dem speciellen Falle, dass $\varphi = 0$, tritt bei einer Vergrösserung der Electrodenfläche kein Ladungsstrom auf. — Für eine Verkleinerung der Fläche müssen die analogen Sätze gelten.

Auf Grund der erhaltenen Resultate können wir nun allgemein angeben, wie gross die Ladung E ist, die einer vollkommen polarisirbaren Electrode mitgetheilt werden muss, um sie aus einem constanten Anfangszustande, der durch $\varphi = 0$ und $\sigma = 1$ charakterisiert sein möge, in irgend einen Zustand (φ, σ) zu bringen. Eine einfache Betrachtung zeigt, dass diese Ladung unabhängig ist von dem Wege der Zustandsänderung (Lippmann's „Erhaltung der Electricität“) und immer gegeben ist durch:

$$(13) \quad E = \sigma \cdot e,$$

wobei e die der Potentialfunction φ entsprechende Ladungsdichte vorstellt. Wir können z. B. zuerst die Oberfläche von 1 auf σ bringen bei constantem $\varphi = 0$ (Ladung: 0) und dann bei constanter Oberfläche σ die Potentialdifferenz verändern (Ladung: σe), oder wir können auch zuerst bei constantem $\sigma = 1$ die Potentialdifferenz von 0 auf φ bringen (Ladung: e) und dann bei constantem φ die Oberfläche verändern (Ladung: $(\sigma - 1) e$).

Die gefundene Gleichung (13) ist dieselbe, wie die oben für den specielleren Fall einer constanten Oberfläche aufgestellte: (12). (Hätten wir als Nullpunkt der Ladung E nicht den Zustand $\varphi = 0$ gewählt, so würden wir hier statt (13) eine etwas complicirtere Gleichung gefunden haben, wenn wir anders nicht die Bedingung aufgeben wollten, dass φ allein von e abhängt. Auf diesem Umstand beruht die Zweckmässigkeit unserer Wahl des Nullpunktes von E).

Nun wollen wir die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (I) auf die Veränderung unseres Systems anwenden, die eintritt, wenn die positive Electricitätsmenge δE von einer

Stelle 1 im Inneren des Metalls zu einer Stelle 2 im Inneren der homogenen Lösung übergeht, und zugleich die Oberfläche der Electrode durch mechanische Kräfte um $\delta\sigma$ vergrössert wird. Die zu berechnenden Veränderungen beziehen sich in diesem Fall ausschliesslich auf die Stellen 1 und 2 im Inneren der Leiter und auf die Electrodenfläche.

Für erstere können wir unmittelbar die Resultate früherer Berechnungen benützen. Wenn an der Stelle 1 innerhalb des Metalls die Electricitätsmenge δE verschwunden ist, so dürfen wir annehmen, dass gleichzeitig von derselben Stelle die entsprechende Menge Metallionen fortgeführt und an der Grenze des Metalls abgesetzt ist; denn der Unterschied, welcher durch die Abweichung dieser Annahme von der, dass die Electricität im Metall ohne die Ionen wandert, herbeigeführt wird, ist offenbar nur ein formeller. Wir dürfen also als das auf die Stelle 1 bezügliche Glied in die Gleichung (I) setzen:

$$-\varphi_1 \delta E - \frac{\delta E}{\alpha \epsilon} f_1,$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (11).

Ferner haben wir für den entsprechenden Ausdruck an der Stelle 2 im Inneren der Lösung:

$$\varphi_2 \delta E \pm \frac{\delta E}{\epsilon} (f' + \vartheta \log C_2') \frac{C_2' v'}{\alpha' C_2' v' + \alpha'' C_2'' v''} \pm \dots$$

worin alle Zeichen die nämliche Bedeutung haben, wie die entsprechenden in der Gleichung (8). Die Anzahl und die Natur der gelösten Stoffe ist dabei völlig unbeschränkt, wenn sie nur alle vollständig in ihre Ionen dissociirt sind.

Was aber die Änderung der freien Energie ($U - \vartheta S$) in der Grenzschicht der beiden Leiter betrifft, — wir wollen sie kurz mit F bezeichnen —, so wissen wir darüber zunächst nur, dass sie aus 3 Theilen besteht: dem electrostatischen, dem molekularen (thermodynamisch-chemischen) und dem electromolekularen Theil, entsprechend den drei darauf bezüglichen Energiearten. Die freie Energie electrostatischen Ursprungs wird unmittelbar ausgedrückt durch die Energie (das Selbstpotential) aller in der Grenzschicht befindlichen freien Electricitäten, deren Werth einmal von der Menge

und dann auch wesentlich von der Lagerung dieser Electricitäten abhängt. Die gesuchte Änderung ist gegeben durch $\Sigma \varphi \delta \eta$, wobei η die freie Electricität in irgend einem Raumelement der Grenzschicht bezeichnet. Es lässt sich aber weder über die Grösse, noch über die Änderung der η etwas sicheres aussagen. Dass die freien Electricitäten auf zwei in konstanter Entfernung befindlichen geometrischen Flächen gelagert sind, ist eine für angenäherte Betrachtungen sehr bequeme, aber für eine genauere Rechnung sehr unwahrscheinliche Annahme. Immerhin wird man soviel sagen können, dass die electrostatische Energie der Grenzschicht, da ihre Dicke sehr gering und ihre Beschaffenheit überall dieselbe ist, proportional der Grösse der Oberfläche σ sein wird. Dies gilt jedenfalls auch von den beiden anderen, dem molekularen und dem electromolekularen Theil der freien Energie der Grenzschicht, sodass wir immer schreiben können:

$$(14) \quad F = \sigma f,$$

wobei f , die gesamte freie Energie der Oberflächeneinheit, nur von der Ladungsdichte e abhängt, durch welche ja die ganze Beschaffenheit der Grenzschicht bestimmt ist.

Demnach lautet die Bedingung (I) des electricischen Gleichgewichts hier:

$$(15) \quad \left\{ (\varphi_2 - \varphi_1) \delta E - \frac{\delta E}{a_e} f_1 \pm \frac{\delta E}{e} (f' + \partial \log C_2') \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \right. \\ \left. \pm \dots + \delta F + A = 0. \right.$$

Die bei der Vergrösserung der Oberfläche um $\delta \sigma$ geleistete äussere Arbeit (positiv, wenn die äusseren Kräfte überwunden werden) ist:

$$A = - T \delta \sigma,$$

wenn T die Capillarspannung pro Längeneinheit bedeutet.

Ferner haben wir aus der Gleichung (14):

$$\delta F = f \delta \sigma + \sigma \frac{df}{de} \delta e.$$

Setzen wir hierin für $\sigma \delta e$ den aus der Variation von (13) hervorgehenden Werth:

$$\sigma \delta e = \delta E - e \delta \sigma,$$

so wird:

$$\delta F = \frac{df}{de} \delta E + \left(f - e \frac{df}{de} \right) \delta \sigma$$

und die Gleichung (15) enthält nur mehr die unabhängigen Variationen δE und $\delta \sigma$. Ihre Coefficienten = 0, und $\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi$ gesetzt, ergibt die beiden Gleichgewichtsbedingungen:

$$(16) \quad -\frac{f_1}{a\varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{a' C_2' v' + a'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots + \frac{df}{de} = \varphi,$$

$$(17) \quad f - e \frac{df}{de} = T,$$

woraus sich die Potentialdifferenz φ und die Capillarconstante T berechnen liessen, falls f als Function der Ladungsdichte e bekannt wäre. Durch Differentiation der beiden Gleichungen nach e erhält man weiter:

$$\frac{d^2 f}{de^2} = \frac{d\varphi}{de}, \quad -e \frac{d^2 f}{de^2} = \frac{dT}{de}$$

$$\text{und daraus: } \frac{dT}{de} = -e \frac{d\varphi}{de},$$

oder, da T durch φ bestimmt ist:

$$(18) \quad \frac{dT}{d\varphi} = -e,$$

die bekannte Lippmann-Helmholtz'sche Gleichung, welche die Abhängigkeit der Capillarspannung von der Potentialdifferenz mit der Ladungsdichte in Zusammenhang bringt.

Wenn also, wie beim Lippmann'schen Capillarelectrometer, durch Einschaltung einer gewissen electromotorischen Kraft in die Schliessung ein Maximum der Oberflächenspannung erzeugt wird, so ist hierfür $e = 0$, und mithin auch $\varphi = 0$, d. h. die Potentialdifferenz am Quecksilbermeniscus verschwindet, und die eingeschaltete electromotorische Kraft ist gleich und entgegengesetzt der natürlichen Potentialdifferenz an der grösseren Oberfläche zwischen Quecksilber und Schwefelsäure.

Um die polarisierte Electrodenfläche aus diesem Maximalzustand wieder in den natürlichen Zustand zu bringen, muss man den Ladungsstrom in der Richtung vom Quecksilber zur Säure durch sie hindurchgehen lassen. Dann wird also e positiv, und, da nun die Oberflächenspannung abnimmt ($dT < 0$), nach der letzten Gleichung $d\varphi > 0$, also φ positiv, wie es auch wegen des stabilen Zustandes sein muss (p. 415), d. h. im natürlichen Zustande ist Quecksilber positiv gegen Schwefelsäure.

Im allgemeinen kann man, da nun die Grössen φ , T und vermöge der letzten Gleichung auch e der Beobachtung zugänglich sind, die freie Energie f der Oberflächeneinheit berechnen; es ist nämlich aus (16) und (17):

$$(19) \quad f = T + e\varphi + \frac{ef_1}{\alpha\varepsilon} \mp \frac{e}{\varepsilon} \cdot \frac{(f' + \vartheta \log C_2') \cdot C_2' v'}{\alpha' C_2' v' + \alpha'' C_2'' v'' + \dots} \mp \dots,$$

wobei T und φ ihrerseits noch von e abhängig sind.

Ein spezieller Fall einer vollkommen polarisirbaren Electrode ist der, dass die Beschaffenheit der Grenzschicht, also auch die Potentialdifferenz, verschwindend wenig oder gar nicht von der Ladungsdichte e abhängt. Dann ergibt sich aus (16) und (17):

$$\begin{aligned} \varphi &= -\frac{f_1}{\alpha\varepsilon} \pm \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{\alpha' C_2' v' + \alpha'' C_2'' v'' + \dots} \pm \dots, \\ f &= T. \end{aligned}$$

Hier lagern sich also die mechanische und die electrische Wirkung einfach übereinander.

Eine solche Electrode ist natürlich zugleich unpolarisirbar, aber dieser Fall ist nicht der allgemeine, im vorigen Paragraphen behandelte Fall unpolarisirbarer Electroden, weil wir dort nicht absolute Unveränderlichkeit der Electrodenfläche voraussetzen, sondern noch Concentrationsänderungen an der Electrode als möglich zuließen. Diese Concentrationsänderungen schafften wir dann allerdings durch einen Diffusionsvorgang wieder fort, allein einen solchen Vorgang dürfen wir hier nicht annehmen, da er eine Veränderung an der Electrodenfläche bedeutet, die unabhängig von der Ladung e erfolgt, und daher der zu Grunde gelegten Definition einer vollkommen polarisirbaren Electrode widerspricht.

Wir haben also hier auch einen Specialfall unpolarisirbarer Electroden, er wird verwirklicht durch eine metallische Electrode in einer Lösung, welche die Ionen desselben Metalles enthält mit der weiteren besonderen Eigenschaft, dass die Beweglichkeit aller übrigen Ionen in der Lösung verschwindend klein ist gegen die der Metallionen, oder mit anderen Worten, dass die Leitung der Electricität durch die Lösung ausschliesslich durch die Ionen des Electrodenmetalles besorgt wird. Denn dann bleibt thatsächlich die

Electrodenfläche völlig unverändert, weil die aus der Electrode in die Lösung tretenden Metallionen gerade in gleicher Anzahl weiter in die Lösung hineinwandern. Dann ist allein die Beweglichkeit der Metallionen (v') von 0 verschieden, während alle anderen Beweglichkeiten (v'', v''', \dots) = 0 sind. Es ergibt sich dann aus der vorletzten Gleichung:

$$\eta = -\frac{f_1}{a_e} + \frac{f' + \vartheta \log C_2}{a_e}$$

in vollkommener Uebereinstimmung mit der allgemeinen Gleichung (11) für unpolarisirbare Electroden, da die gestrichenen Grössen hier gleichbedeutend sind mit den ungestrichenen Grössen dort.

§ 8. Vergleich mit den Theorien von G. Lippmann, H. von Helmholtz und E. Warburg.

Am nächsten der hier entwickelten Theorie steht diejenige von Lippmann¹⁾, welche ebenfalls zu der Gl. (18) führt²⁾, in der die entsprechenden Grössen genau die von uns benutzte Bedeutung haben. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich jedoch in dem Werthe der freien Energie der Flächeneinheit: f (die übrigens von Lippmann als „totale innere Energie“ bezeichnet wird, wiewohl er ihr thatsächlich die Eigenschaften der freien Energie beilegt). Der von Lippmann³⁾ für sie angegebene Ausdruck: $T + e\varphi$ ist mit dem unsrigen (19) identisch bis auf die letzten Glieder. Dieser Unterschied röhrt daher, dass Lippmann denjenigen Theil der frei verwandelbaren Arbeit ausser Betracht gelassen hat, welcher durch den Uebergang der Electricität aus dem Innern des Metalles in das Innere des Electrolyten an und für sich, noch ganz abgesehen von den Vorgängen in der Grenzschicht, bedingt wird. Die betreffenden Glieder bedeuten, dass eine Potentialdifferenz auch dann vorhanden sein kann, wenn die Grenzschicht durch eine hindurchgehende Electricitätsmenge gar nicht verändert wird, wie das that-

1) Lippmann, Ann. de chim. et de phys. (5) 5. p. 515. 1875.

2) Lippmann, l. c. p. 520.

3) Lippmann, l. c. p. 518.

sächlich in dem am Schlusse des vorigen Paragraphen beschriebenen speciellen Falle eintritt.

In der Theorie von H. von Helmholtz¹⁾ wird diesen Gliedern Rechnung getragen; denn es findet sich dort das Glied $k_m - k_f$, d. h. die Differenz der galvanischen Werthe²⁾ des metallischen und des flüssigen Leiters, oder diejenige frei verwandelbare Arbeit, welche beim Uebergang der Electricitätseinheit aus dem Inneren des Metalles in das Innere der Flüssigkeit von den Anziehungskräften der leitenden Substanzen geleistet wird. In unserer Theorie treten hierfür die Werthe auf:

$$k_m = - \frac{f_1}{\alpha_e},$$

$$k_f = \mp \frac{f' + \vartheta \log C_2'}{\varepsilon} \cdot \frac{C_2' v'}{\alpha' C_2' v' + \alpha'' C_2'' v'' + \dots} \mp \dots$$

Dagegen enthält die Theorie von H. von Helmholtz noch einen Satz, welcher der hier entwickelten fremd ist, nämlich den, dass die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten hindurchgeflossene positive Electricitätsmenge, hier als Ladung E bezeichnet, gleich ist der Menge freier positiver Electricität, welche im Metall längs der Grenzfläche angehäuft ist, und der eine gleich grosse negative Electricitätsmenge im Electrolyten gegenüber liegen muss. Durch diesen Satz, der sich ohne weiteres auch der hier aufgestellten Theorie einfügen liesse, würde der Vorgang der Polarisation sich der Ladung eines electrostatischen Condensators noch vollständiger analog gestalten; allein er ist doch keine nothwendige Voraussetzung für die Grundgleichungen der Theorie.

Auch E. Warburg³⁾ hat ihn nicht in seine Theorie aufgenommen, damit zugleich aber auch den anderen von mir oben (p. 418) eingeführten Satz fallen lassen, dass bei einer Vergrösserung der isolirten Electrode die frisch ge-

1) H. v. Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 3. Nov. 1881; Wied. Ann. 16. p. 31. 1882.

2) H. von Helmholtz, Monatsber. d. Berl. Acad. 11. März 1880; Wied. Ann. 11. p. 748. 1880.

3) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

bildeten Theile der Oberfläche im ersten Augenblicke gar keine Potentialdifferenz aufweisen. Infolge dessen fehlt in der Warburg'schen Theorie auch der Satz, dass dem Maximum der Capillarspannung die Potentialdifferenz 0 entspricht; dieselbe lehrt überhaupt nicht die Potentialdifferenz an einer einzelnen Electrode kennen, sondern behandelt nur die Summe der Potentialdifferenzen an beiden Electroden, deren eines Glied: die Potentialdifferenz an der grossen Electrodenfläche, constant gleich der natürlichen Potentialdifferenz $\text{Hg}|\text{Säure}$ ist.

Dagegen hat Warburg für die Specialisirung der Vorstellungen in anderer Weise Ersatz geschaffen, indem er die an der Electrodenfläche durch die Polarisation bewirkten Veränderungen auf Concentrationsänderungen der Lösung, nämlich auf die Menge des an dieser Fläche lagernden gelösten Quecksilbersalzes zurückführt. Jede positive Electritätsmenge, die durch die Electrode in der Richtung zum Electrolyten geht, vermehrt die Menge dieses Salzes nach dem Faraday'schen Gesetz in bestimmter angebbarer Weise und ruft dadurch eine entsprechende Vergrösserung der Potentialdifferenz hervor. Bei einer mechanischen Vergrösserung der Oberfläche enthalten die frisch gebildeten Oberflächentheile im ersten Augenblick kein Quecksilbersalz; dasselbe wird erst mit der Zeit gebildet, entweder, wenn die Leitung geschlossen ist, durch einen Ladungsstrom oder, bei Isolirung, durch locale chemische Wirkungen. Daher spielt in der Theorie von Warburg die Oberflächendichtigkeit Γ des Quecksilbersalzes ganz dieselbe Rolle, wie in der meinen die electrische Ladungsdichte e . Zwischen beiden Grössen besteht nach dem Faraday'schen Gesetz eine einfache lineäre Relation, und da ausserdem für $e = 0$ auch $\Gamma = 0$ (frischgebildete Oberfläche), so haben wir directe Proportionalität:

$$(20) \quad e = \frac{\Gamma}{\alpha},$$

wobei α der Werth ist, den Γ für $e = 1$ hat, also das electrochemische Aequivalent des Quecksilbersalzes. Dann ergibt sich aus (18):

$$\frac{\Gamma}{\alpha} = - \frac{dT}{d\varphi},$$

d. i. die Warburg'sche Gleichung (17), in der nur σ statt T und $-dy$ statt $d\varphi$ steht.

Wie man sieht, ist sowohl die von H. von Helmholtz als auch die von E. Warburg aufgestellte Theorie mit der meinigen verträglich; sie sind es aber nicht untereinander. Denn nach der Warburg'schen Theorie ergibt sich die Menge der längs der Electrodenfläche angehäuften freien Electricität als sehr viel kleiner, ja von ganz anderer Grössenordnung als nach der Helmholtz'schen Theorie. Dass sich überhaupt freie Electricität an beiden Seiten der Electrodenfläche befindet, folgt mit Nothwendigkeit aus der dort herrschenden Potentialdifferenz; doch hängt ihre Menge, bei gegebener Potentialdifferenz, ebenso wie die durch sie bedingte electrostatische Energie: ihr Selbstpotential, noch von ihrer Lagerung ab, über die nichts mit Bestimmtheit bekannt ist. In der Helmholtz'schen Theorie ergibt sich die Dichtigkeit e der electrischen Flächenbelegung auf der Seite des Metalles direct aus Gl. (18); dagegen hat in der Warburg'schen Theorie diese selbe Zahl e nach der Gl. (20) die Bedeutung der electrischen Ladung der Quecksilberionen, welche in dem längs der Flächeneinheit der Electrode lagernden gelösten Quecksilbersalz von der Masse Γ enthalten sind. Diese Electricitätsmenge tritt aber gar nicht als freie Electricität auf, weil das Salz auch die entsprechenden negativen Ionen enthält. Da nun aber freie Electricität nothwendig vorhanden sein muss und solche im Electrolyten nur durch überschüssige Ionen einer Art dargestellt werden kann, so wird man nach der Warburg'schen Theorie schliessen müssen, dass in dem gelösten Quecksilbersalz die Zahl der positiven die der negativen Ionen nicht genau electrisch neutralisiert, sondern dass noch einige überschüssige (negative) Ionen vorhanden sind, jedoch nur in sehr geringer Anzahl gegen alle übrigen, da sie nur eine secundäre Rolle spielen sollen, und folglich mit einer viel geringeren Ladung als e behaftet. Infolge dessen muss nach der Warburg'schen Theorie die freie Electricität in der Lösung sich auf bedeutend grössere Entfernungen vom Quecksilber hin erstrecken, als nach der Helmholtz'schen Theorie, für die bekanntlich Lippmann¹⁾

1) Lippmann, Journ. de phys. (2) 2. p. 113. 1883.

428

M. Planck. Entropie.

den Abstand der beiden entgegengesetzten Flächenbelegungen zu $\frac{1}{35\,000\,000}$ mm berechnet hat. Eben deshalb ist nach der Theorie von Warburg das Selbstpotential der an der Elektrodenfläche gelagerten freien Electricität verschwindend klein gegen den Werth, welchen dasselbe nach der Helmholtz'schen Theorie besitzt.

Eine Entscheidung dieser Fragen wird sich nicht ohne ein specielles Eingehen auf die Vorgänge in der Grenzschicht zwischen Metall und Lösung ermöglichen lassen, das in dieser Untersuchung grundsätzlich vermieden werden sollte.

Berlin, Juli 1891.

XIII. *Bemerkungen über das Carnot-Clausius'sche Princip; von Max Planck.*

Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie: Das Carnot-Clausius'sche Princip, ist in neuerer Zeit nach dem Vorgang von H. von Helmholtz zu wiederholten Malen für die Berechnung von Potentialdifferenzen mit Erfolg benutzt worden. Da jedoch die Anwendbarkeit dieses Princips keine unbeschränkte, sondern bestimmten angebbaren Grenzen unterworfen ist, so dürfte es für die gesunde Weiterentwicklung der Theorie nicht ohne Nutzen sein, dieses Gebiet etwas schärfer zu bezeichnen, als bisher geschehen ist.

Zunächst möchte ich einiges Allgemeinere über die Stellung des Carnot-Clausius'schen Princips zum Princip der Vermehrung der Entropie vorausschicken. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie lässt sich, wie bekannt, in verschiedenen Formen darstellen, von denen jede ihre eigenthümlichen Vorzüge besitzt; der Sache nach stimmen sie sämmtlich überein. Unter allen diesen Formen gibt es aber eine einzige, die sich auch für einen endlichen Process aussprechen lässt, ohne dass man irgend eine Angabe über den Verlauf des Processes (ob isotherm, adiabatisch u. s. w.) zu machen braucht. Alle übrigen Formen führen für die Richtung einer eintretenden Zustandsänderung auf Differentialgesetze (Gleichungen für reversible, Ungleichungen für irreversible Processe), die zunächst nur für unendlich kleine Processe gelten und sich nur dann vollständig integrieren lassen, wenn die äusseren Bedingungen der Zustandsänderung bekannt sind. Dies ist der Grund, weshalb ich jene ausgezeichnete Form: Das Princip der Vermehrung der Entropie, bei principiellen Ueberlegungen vor den übrigen bevorzuge, während andererseits hervorzuheben ist, dass bei speciellen Vorgängen andere Formen (namentlich bei isothermen Processen die der freien Energie) sich directer handhaben lassen.

Das Carnot-Clausius'sche Princip ist manchmal, besonders von englischen Physikern, als das der „Zerstreuung der Energie“ bezeichnet worden. Indess stellt dieser Aus-

druck die Sache nur von einer Seite dar. Es gibt irreversible Processe, deren Endzustand genau dieselben einzelnen Energieformen aufweist wie der Anfangszustand, wie z. B. die Diffusion zweier vollkommener Gase, die weitere Verdünnung einer sehr verdünnten Lösung. Ein solcher Process erzeugt keine merkliche Wärmetönung, überhaupt keinen endlichen Umsatz von Energie (eine „Disgregationsenergie“ gibt es nicht), er geht nur deshalb vor sich, weil ihm eine Entropievermehrung entspricht. Man könnte hier also in voller Analogie von einer „Zerstreuung der Materie“ reden, und hätte damit nur eine andere Seite der Sache bezeichnet. Allgemein erschöpfend aber kann der Inhalt des zweiten Hauptsatzes nur durch den Begriff der Entropie ausgedrückt werden, deren Wachsthum das allgemeinste Maass der Irreversibilität bildet. Die Entropie eines Körpersystems kann gemessen werden durch jeden reversibeln Process, der das System in einen bestimmten nach Willkür fixirten Nullzustand überführt; dieser ideale Process hat, wie vielleicht nicht überflüssig ist, zu bemerken, garnichts zu thun mit den Zustandsänderungen, die das System in Wirklichkeit erleidet oder erlitten hat.

Da die Entropie bei jeder wirklichen Zustandsänderung zunimmt, so ist jeder absolute Gleichgewichtszustand durch das Maximum der Entropie bezeichnet, und aus diesem Satze fliessen alle bis jetzt bekannten Folgerungen über thermodynamische, chemische, elektrische Gleichgewichtszustände. Hierin liegt aber zugleich auch die Beschränkung der Anwendbarkeit des Princips auf die Berechnung von Potentialdifferenzen. Diese Berechnung ist nur dann streng, wenn es sich wirklich um einen *Gleichgewichtszustand* handelt, und als solchen darf man weder eine ungleichmässig concentrirte Lösung noch zwei verschiedene sich berührende Lösungen betrachten, sondern nur den Fall der Berührung zweier metallischer Leiter, sowie eines metallischen und eines elektrolytischen Leiters. Für den Fall unpolarisirbarer Electroden hat zuerst Nernst die Potentialdifferenz sowohl auf theoretischem Wege, ausgehend von den Gesetzen des osmotischen Druckes, abgeleitet als auch experimentell bestätigt.

Ich darf bei dieser Gelegenheit auf eine von Hrn. Nernst¹⁾

1) Nernst, Wiedem. Ann. 45. p. 368. 1892.

beanstandete Bemerkung aus meiner letzten Abhandlung, in welcher ich mittelst der früher von mir berechneten Entropie verdünnter Lösungen dasselbe Resultat wiederfand, mit einem Worte der Rechtfertigung zurückkommen. Dass Hr. Nernst bei seiner theoretischen Ableitung der Potentialdifferenz an unpolarisirbaren Electroden und zwischen zwei Lösungen deselben Electrolyten tatsächlich mit dem Carnot-Clausius'schen Princip operirte, erkenne ich vollständig an, und füge auch gerne hinzu, dass seine mehr intuitive Art, sich des zweiten Hauptsatzes zu bedienen, ohne ihn zu nennen, das Verdienst der Entdeckung für mich eher erhöht als verringert. Aber gleichwohl muss ich daran festhalten, dass der zweite, von der Vorstellung des osmotischen Druckes unabhängige Weg von dem ersten verschieden ist. Nur wenn man den osmotischen Druck selber und seine Gesetze als eine Consequenz des zweiten Hauptsatzes hinstellt, werden beide Wege identisch, sonst nicht; und bei dem heutigen Stand der Forschung scheint mir dieser Punkt immer noch wesentlich zu sein.

Hiermit wäre das Gebiet der unmittelbaren Anwendbarkeit des Carnot-Clausius'schen Princips für die Berechnung von Potentialdifferenzen abgeschlossen. Dass das Princip sich trotzdem auch für die Bestimmung des Potentialgefälles in einer ungleichmässig concentrirten Lösung, also in einem *Bewegungszustand*, verwerten lässt, wird nur durch das Hinzutreten eines weiteren besonderen Umstandes ermöglicht: Dass die Herstellung des electrischen Gleichgewichts in Lösungen durch seine Schnelligkeit wesentlich unabhängig erfolgt von dem irreversibeln Vorgang der Diffusion. Denn nur dadurch ist es gestattet, das electrische Gleichgewicht vom Diffusionsgleichgewicht ganz zu trennen und bei der Aufsuchung des ersten von den Diffusionsvorgängen abzusehen. Es ist dies ein ganz ähnlicher Fall, wie er bei der Benutzung des zweiten Hauptsatzes für thermoelectriche Vorgänge eintritt, indem dort ebenfalls die irreversible Wärmeleitung gegen die Elektricitätsleitung vernachlässigt wird.¹⁾

Der Einfluss der Diffusion wird aber von Bedeutung, wenn es sich um die Berechnung der Potentialdifferenz zwischen

1) Vgl. aber Boltzmann, Wien. Ber. **96.** 2. Abth. p. 1258. 1887.

Carnot-Clausius'sches Princip.

165

zwei Lösungen verschiedener Electrolyte handelt. Hier ist das Concentrationsgefälle an der Grenze so gross, dass die Diffusion schon in sehr kurzer Zeit erhebliche Zustandsänderungen in der Grenzschicht hervorruft, bis schliesslich ein gewisser stationärer Zustand resultirt. In diesem Falle bedarf es einer besonderen Untersuchung, um erst die Bedingungen für den stationären Zustand der Grenzschicht zu finden. Diese Untersuchung verlässt aber den Boden des zweiten Hauptsatzes, da sie mit der Grösse der Zeit rechnet, sie begibt sich auf die Basis des Ohm'schen Gesetzes, welches selber kein Princip, wie das Carnot-Clausius'sche, repräsentirt, sondern eine Annäherung, die für schnell wechselnde Kräfte sicher nicht mehr richtig bleibt¹⁾; denn nach den Prinzipien der Mechanik ist nicht die Geschwindigkeit, sondern die Beschleunigung eines ponderablen Theilchens der darauf wirkenden Kraft proportional.

Sobald also in einer galvanischen Kette zwei Lösungen verschiedenartiger Ionen aneinander grenzen, ist die Berechnung ihrer electromotorischen Kraft allein aus dem Carnot-Clausius'schen Princip unmöglich. Es werden dann in den Ausdruck der electromotorischen Kraft immer auch die Beweglichkeitszahlen der Ionen eingehen, und diese lassen sich aus thermodynamisch-chemischen Gleichgewichtszuständen, ohne Rücksichtnahme auf die speciellen electrochemischen Vorgänge, nicht ableiten.

Neuerdings haben Tammann und Nernst²⁾ eine Untersuchung veröffentlicht über die thermodynamisch ausserordentlich wichtige „Maximaltension, mit welcher Wasserstoff aus Lösungen durch Metalle in Freiheit gesetzt wird“, und darin unter Anderem eine Formel zur Berechnung der electromotorischen Kraft einer Kette nach dem Typus des Daniell'schen Elements $Zn | Zn SO_4 \text{ aq} | Cu SO_4 \text{ aq} | Cu | Zn$ mitgetheilt. Jene Formel unterliegt aber, ausser der von den Verfassern selber hervorgehobenen Beschränkung (Leitung durch die Wasserstoff-Ionen) noch dem eben erhobenen Einwande. Denn bei ihrer Ableitung ist vorausgesetzt, dass ein gewisser electrischer

1) Vgl. E. Cohn, Wied. Ann. **38**. p. 217. 1889.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**. p. 1. 1892. Desgl. Gött. Nachr. **6**. p. 202. 1891.

166

M. Planck. Carnot-Clausius'sches Princip.

Vorgang (Durchgang von Electricität) das System in den nämlichen Endzustand bringt wie ein gewisser thermodynamisch-chemischer Vorgang (Auflösung von Zn in der einen Lösung und Fällung von Cu aus der anderen). Das ist aber nicht genau der Fall. Denn der thermodynamische Process bewirkt nur die chemische Aenderung, der electrische aber schafft ausserdem eine gewisse, von den relativen Beweglichkeiten der Ionen abhängige Menge $Zn SO_4$ von der Grenzfläche der Lösungen an die Zn-Electrode (oder, was hier dasselbe bedeutet, in das Innere der $Zn SO_4$ -Lösung) und ebenso eine gewisse Menge $Cu SO_4$ von der Cu-Electrode (oder aus dem Innern der $Cu SO_4$ -Lösung) an die Grenzfläche der Lösungen. Diese Vorgänge bedingen aber ebenfalls eine merkliche Arbeitsleistung. Der durch ihre Vernachlässigung verursachte Fehler wird dann relativ am geringsten werden, wenn die Beweglichkeiten der Metall-Ionen und die Concentrationen der Lösungen nahezu gleich, die Maximaltensionen des Wasserstoffs über den Lösungen aber sehr verschieden sind, wie das z. B. beim Daniell'schen Element selber zutrifft.

Berlin, März 1892.
