

DAS PRINZIP VON LE CHATELIER UND BRAUN

U. GRIGULL

München, Technische Hochschule

(Received 10 June 1963)

Zusammenfassung—Aus den Reziprozitätssätzen der Thermodynamik und aus den Bedingungen für das stabile Gleichgewicht ergeben sich Vorzeichenregeln für reversible Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme. Diese Regeln enthalten auch die Voraussagen des Prinzips von Le Chatelier und Braun.

FORMELZEICHEN

- A*, neg. Affinität;
- F*, freie Energie;
- G*, freie Enthalpie;
- H*, Enthalpie;
- K*, Kraft;
- l*, Länge;
- n*, Teilchenmenge;
- p*, Druck;
- S*, Entropie;
- T*, Temperatur;
- U*, innere Energie;
- V*, Volumen;
- x*, intensive Zustandsgrösse;
- y*, extensive Zustandsgrösse;
- λ , Reaktionslaufzahl;
- μ , chem. Potential.

(vgl. auch Tabelle 3)

Das Prinzip von Le Chatelier und Braun, im folgenden kurz „das Prinzip“ genannt, ist eine Vorzeichenregel für die Richtung reversibler Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme. Wir wollen ihm folgende Formulierung geben, wobei wir uns auf geschlossene (massedichte) Systeme beschränken. Wenn sich die Zustandsgrösse *A* eines im ungehemmten Gleichgewicht befindlichen Systems durch Eingriff von aussen ändert, wird eine Grösse *B* unmittelbar und eine Grösse *C* mittelbar beeinflusst. Das Prinzip sagt aus, dass die Änderung von *C* die Änderung von *B* abschwächt. Dieser Zusammenhang sei durch folgende Formel symbolisch dargestellt:

$$A \rightarrow B \rightleftharpoons C. \quad (1)$$

In der Bezeichnungsweise von Ehrenfest [5] und Planck [7] ist *B* der „leidende“ und *C* der „helfende“ Parameter. Meistens wird das Prinzip viel allgemeiner formuliert, zum Beispiel [1]:

„Die Änderung eines Systems unter einer äusseren Einwirkung erfolgt in einer solchen Richtung, dass infolge der Änderung der Widerstand des Systems gegen die äussere Einwirkung vermehrt wird, oder mit anderen Worten, dass jene Einwirkung nach aussen möglichst wenig in Erscheinung tritt“.

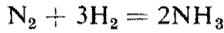
Diese Formulierung enthält im wesentlichen die Kennzeichen des stabilen Gleichgewichts, ein Zusammenhang, der weiter unten deutlicher werden wird.

Das Prinzip ist von Le Chatelier [2] und unabhängig von Braun [3] an Beobachtungen über die Verschiebung chemischer und Lösungsgleichgewichte abgeleitet worden. Zahlreiche Anwendungen teilte Chwolson [4] mit, während Ehrenfest [5] in einer kritischen Studie den Nutzen des Prinzips anzweifelte. Die erste thermodynamische Begründung lieferte Wagner [6]. Unabhängig von ihm, angeregt durch die Kritik Ehrenfests, veröffentlichte Planck [7] einen thermodynamischen Beweis einer bestimmten Formulierung des Prinzips. Auf diese Ableitung werden wir später eingehen. Zunächst seien einige Anwendungsfälle behandelt.

BEISPIELE UND GEGENBEISPIELE

Die bekannteste Anwendung des Prinzips ist die Änderung eines chemischen Gleichgewichts mit Temperatur und Druck. Wir

betrachten das Ammoniakgleichgewicht



mit der Reaktionsenthalpie $\Delta H = -22$ kcal (bei 298°K) und der Änderung der Teilchenmenge $\Delta n = -2$ mol. Führt man einem solchen System, das ständig im Gleichgewicht sein soll, Wärme zu, so steigt seine Temperatur (leidender Parameter). Diese Temperatursteigerung wird dadurch abgeschwächt, dass die Reaktion nach links, in wärmeverbrauchender Richtung läuft (zu Hilfe eilender Parameter). Verkleinert man das Volumen des Systems, so wird die damit bewirkte Drucksteigerung abgeschwächt, da das Gleichgewicht zur rechten Seite der Reaktionsgleichung, also zur Seite mit dem kleineren Volumen, verschoben wird. Beide Beispiele entsprechen dem Prinzip.

Die Dissoziation von Joddampf bei konstanter Temperatur

$$J_2 = 2J$$

wird von Ehrenfest [5] als Gegenbeispiel angeführt. Steigert man den Druck, so verkleinert man zugleich das Volumen. Um diese Verkleinerung abzuschwächen, müsste der Dissoziationsgrad steigen. Das Gegenteil ist der Fall: höherer Druck begünstigt die linke Seite obiger Reaktionsgleichung.

Ein weiteres Gegenbeispiel stammt von Planck [7]. Ein elastischer Faden sei zwischen zwei festen Punkten senkrecht ausgespannt. An zwei Knoten greifen zwei Kräfte an, die den Knoten waagerechte Verschiebungen y_1 und y_2 erteilen. Halten wir einen Knoten fest ($y_2 = 0$), so ist y_1 offenbar kleiner als wenn der andere Knoten freigegeben ist ($y_2 \neq 0$). Der zweite Parameter y_2 kommt also dem ersten y_1 nicht zu Hilfe, entgegen dem Prinzip.

Diese Gegenbeispiele zeigen, dass die allgemeine Formulierung des Prinzips nicht befriedigt und durch eine strengere thermodynamische Begründung zu ersetzen ist. Im folgenden soll der thermodynamische Hintergrund und der Umfang des Prinzips behandelt werden. Hierzu gehen wir von den Reziprozitätssätzen der Thermodynamik und den Bedingungen für das stabile Gleichgewicht eines Systems aus.

REZIPROZITÄTSSÄTZE

Die erste Hauptgleichung der Thermodynamik

$$dU = T dS - p dV \quad (2)$$

enthält auf der rechten Seite Produkte aus je einer intensiven Grösse (T und p) mit dem Differential einer extensiven Grösse (S und V). Wir verallgemeinern diese Gleichung, indem wir intensive Grössen x , auch generalisierte Kräfte genannt, und extensive Grössen y , auch Arbeitskoordinaten genannt, einführen, und

$$dU = \sum x_i dy_i$$

schreiben, oder bei Beschränkung auf zwei Summanden

$$dU = x_1 dy_1 + x_2 dy_2. \quad (2a)$$

Mit Hilfe der Transformation $\Phi = U - x_i y_i$ erhalten wir neue Funktionen mit zwei intensiven oder einer intensiven und einer extensiven Grösse als unabhängiger Variablen. Unter Mitzählung von U gibt es folgende drei Gleichungen:

$$d\Phi_1 = x_1 dy_1 + x_2 dy_2 \quad (3)$$

$$d\Phi_2 = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 \quad (4)$$

$$d\Phi_3 = x_1 dy_1 - y_2 dx_2. \quad (5)$$

Da Φ_1 bis Φ_3 Zustandsgrössen und ihre Differentiale daher vollständige sind, können wir durch kreuzweises Differenzieren die drei Reziprozitätssätze ableiten:

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{y_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{y_2} \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2} \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1} = -\left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1}\right)_{x_2}. \quad (8)$$

In diesen Gleichungen bedeuten x_i und y_i ein Paar "konjugierter" Grössen, von denen einige in Tabelle 1 aufgeführt sind. Drücke erhalten negative Vorzeichen, da zugeführte Arbeit $dA = -p dV$ ist.

Tabelle 1. Beispiele konjugierter Grössen

Kräfte x (intensiv)		Arbeitskoordinaten y (extensiv)	
Temperatur	T	Entropie	S
Druck	p	Volumen	V
Kraft	K	Längung	l
Oberflächenspannung	σ	Oberfläche	O
osmot. Druck	π	Volumen	V
Strahlungsdruck	p_s	Volumen	V

Im p, V, T, S -System entstehen aus den Gln (3) bis (5) die Differentiale der 4 charakteristischen Funktionen

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$$dF = S dT - p dV$$

$$dG = -S dT + V dp$$

und aus den Gln (6) bis (8) die Maxwell-Beziehungen

$$-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

STABILES GLEICHGEWICHT

Wir teilen ein im Gleichgewicht befindliches System in zwei Teile gleicher innerer Energie $U_a/2$ und lenken es dadurch virtuell aus der Gleichgewichtslage aus, dass wir die extensive Grösse y_1 (z.B. Volumen oder Entropie) um $dy_1/2$ in einem Teil erhöhen und im anderen erniedrigen. Dabei soll die zweite extensive Grösse y_2 konstant gehalten werden. Dann ist die innere Energie der Teilsysteme U_I und U_{II} und die Gesamtenergie U_b nach der Auslenkung durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$U_I = \frac{1}{2} \left[U_a + \left(\frac{\partial U}{\partial y_1}\right)_{y_2} dy_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2}\right)_{y_2} dy_1^2 \right]$$

$$U_{II} = \frac{1}{2} \left[U_a - \left(\frac{\partial U}{\partial y_1}\right)_{y_2} dy_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2}\right)_{y_2} dy_1^2 \right]$$

$$U_b = U_a + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2}\right)_{y_2} dy_1^2$$

Sofern der anfängliche Gleichgewichtszustand stabil war, muss $U_a < U_b$ sein. Hieraus folgt zusammen mit Gl. (2a)

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial y_1^2}\right)_{y_2} > 0 \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2} > 0.$$

Da ferner, wie weiter unten [Gl. (19)] noch bewiesen werden wird

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2} > 0 \quad (9)$$

ist, folgt als Bedingung für das stabile Gleichgewicht, dass die erste Ableitung zwischen konjugierten Grössen stets positiv ist (unter Einschluss von Null) ohne Rücksicht darauf, ob bei der Differentiation eine intensive oder eine extensive Grösse konstant zu halten ist. Aus Gl. (9) folgt z.B., dass im T, S -Diagramm Isobaren und Isochoren positive Neigung, im p, V -Diagramm Isothermen und Isentropen negative Neigung haben. Für die folgenden Betrachtungen benutzen wir noch die Beziehung zwischen den ersten Ableitungen der Funktion $f(u, v, w) = 0$ zwischen drei Veränderlichen:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_w \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial w}\right)_u \cdot \left(\frac{\partial w}{\partial u}\right)_v = -1. \quad (10)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung, den Stabilitätsbedingungen und den Reziprozitätssätzen werden im folgenden Abschnitt thermodynamisch begründete Vorzeichenregeln abgeleitet. Da diese drei erste Ableitungen enthalten, nennen wir sie Dreierbeziehungen.

DREIERBEZIEHUNGEN

Aus den in Gl. (2a) enthaltenen 4 Grössen x_1, y_1, x_2, y_2 lassen sich zwei erste Ableitungen konjugierter Grössen

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}$$

bilden, wenn wir reziproke Ausdrücke und solche, die durch Vertauschung der Indizes entstehen, ausschliessen. Mit Hilfe von Gl. (10) erhalten wir die beiden Gleichungen

$$\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = - \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}} \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = - \frac{\left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}} \quad (12)$$

in denen der Nenner der rechten Seite wegen Gl. (9) positiv ist, und die daher Vorzeichenregeln für die beiden anderen Ausdrücke darstellen. Weitere Regeln erhalten wir dadurch, dass wir auf diese beiden Ausdrücke nacheinander die Reziprozitätssätze Gl. (6) bis (8) anwenden. Dadurch entstehen die 8 Gleichungen der Tabelle 2, in denen jeweils der Nenner der rechten Seite wegen der Stabilitätsbedingung positiv ist und die daher thermodynamisch begründete Vorzeichenregeln im Sinne des Prinzips sind.

Tabelle 2

1. $\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = - \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}$	5. $\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = - \frac{\left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}}$
2. $\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_2} = \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}$	6. $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} = - \frac{\left(\frac{\partial y_2}{\partial y_1}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}}$
3. $\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = - \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{x_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}$	7. $\left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{y_1} = \frac{\left(\frac{\partial x_2}{\partial x_1}\right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}}$
4. $\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_2} = \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_2}\right)_{x_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}$	8. $\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} = \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}}$

Zur Veranschaulichung seien diese Beziehungen im p, V, T, S -System angegeben. Durch Vertauschen der Indizes erhalten wir die beiden Fälle

	<i>Fall I</i>		<i>Fall II</i>	
	x	y	x	y
1	$-p$	V	T	S
2	T	S	$-p$	V

und damit 16 Vorzeichenregeln. Zur einfacheren Darstellung benutzen wir die Koeffizientenbezeichnungen nach Tabelle 3, von denen die 4 ersten allgemein üblich, die beiden letzten nur für unsere Zwecke im Rahmen dieser Arbeit eingeführt sind. Tabelle 4 enthält die 16 Gleichungen, in denen χ_T, χ_S, C_p und C_V positiv sind. Da p, V und T ebenfalls positiv sind, sind die rechten Seiten immer positiv.

Zur Veranschaulichung sei der Ausdruck I, 1 betrachtet. Die meisten Stoffe haben einen positiven isobaren Ausdehnungskoeffizienten α_p und daher auch einen positiven isochoren Spannungskoeffizienten β_V . Bei Wasser zwischen 0 und 4°C ist α_p und damit β_V negativ, das heisst, der Druck in einem Gefäss konstanten Volumens fällt bei Temperaturerhöhung.

Da jeder Quotient in Tabelle 4 mehrfach vorkommt, pflanzt sich eine einzige Anomalie durch die ganze Tabelle fort und beeinflusst so das gesamte thermodynamische Verhalten eines Stoffes.

Durch die Wahl verschiedener Paare konjugierter Grössen kann man mit Hilfe von Tabelle 2 eine grosse Zahl von Erscheinungen beschreiben. Hierfür seien im folgenden Abschnitt einige Beispiele angeführt.

BEISPIELE

Chemisches Gleichgewicht. Die treibende Kraft einer chemischen Reaktion ist das chemische Potential μ_i der i -ten Komponente, die Arbeitskoordinate ist die Teilchenmenge n_i . Mit Hilfe des stöchiometrischen Koeffizienten ν_i in der zugehörigen Reaktionsgleichung definieren wir durch die Beziehungen

Tabelle 3. Koeffizientendefinitionen

$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$	$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$	C Wärmekapazität
$\alpha_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S$	$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$	α Ausdehnungskoeffizient
$\chi_S = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$	$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$	χ Kompressibilität
$\beta_S = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S$	$\beta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$	β Spannungskoeffizient
$\epsilon_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$	$\epsilon_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T$	ϵ Wärmeausdehnung
$\delta_T = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T$	$\delta_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$	δ Wärmespannung

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = d\lambda$$

die Reaktionslaufzahl λ und wählen als konjugierte Grössen $A = \nu_i \mu_i$ für den intensiven und $d\lambda = dn_i/\nu_i$ für den extensiven Parameter. A wird auch negative Affinität genannt. Um den Temperatureinfluss auf das chemische Gleichgewicht zu berechnen, wählen wir das Grössenpaar nach dem Schema

	x	y
1	A	λ
2	T	S

und erhalten aus Gl. (2) von Tabelle 2 die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial S} \right)_T = \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial \lambda} \right)_A}{\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_T} \quad (13)$$

Hierin bedeutet $(\partial \lambda / \partial S)_T > 0$ eine endotherme Reaktion, da mit dem Fortschritt der Reaktion ($d\lambda > 0$) die Systementropie erhöht werden muss, was bei reversiblen Zustandsänderungen nur durch Wärmezufuhr möglich ist. Gl. (13) schreibt vor, dass sich dann bei Temperaturer-

Tabelle 4

I. 1.	$-\frac{\alpha_p}{\beta_V} = p\chi_T$	II. 1.	$-\frac{\beta_S}{\delta_T} = \frac{C_p}{T}$
2.	$\alpha_p \epsilon_T = \frac{\chi_T}{V}$	2.	$-\frac{1}{\epsilon_p \delta_T} = \frac{pV}{T} C_p$
3.	$-\frac{1}{\beta_V \delta_T} = p^2 V \chi_T$	3.	$\beta_S \alpha_p = \frac{C_p}{pVT}$
4.	$-\frac{\epsilon_T}{\delta_T} = p\chi_T$	4.	$\frac{\alpha_p}{\epsilon_p} = \frac{C_p}{T}$
5.	$\frac{\epsilon_p}{\delta_V} = p\chi_S$	5.	$-\frac{\alpha_S}{\epsilon_T} = \frac{C_V}{T}$
6.	$-\alpha_S \epsilon_p = \frac{\chi_S}{V}$	6.	$\frac{1}{\epsilon_T \delta_V} = \frac{pV}{T} C_V$
7.	$\frac{\beta_S}{\delta_V} = \chi_S V$	7.	$-\frac{\alpha_S}{\beta_V} = \frac{p}{VT} C_V$
8.	$-\beta_S \alpha_S = \frac{\chi_S}{p}$	8.	$\frac{\beta_V}{\delta_T} = \frac{C_V}{T}$

höhung das Gleichgewicht nach rechts (im Sinne der Reaktionsgleichung) verschiebt; da der Nenner $(\partial A/\partial \lambda)_T$ als Quotient konjugierter Größen positiv ist, muss auch $(\partial T/\partial \lambda)_A > 0$ sein. Bei steigender Temperatur wird zum Beispiel die endotherme Dissoziation begünstigt.

Zur Berechnung des Druckeinflusses auf das chemische Gleichgewicht benutzen wir das Schema

	x	y
1	A	λ
2	$-p$	V

und erhalten mit Gl. (2) aus Tabelle 2 die Beziehung

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial V}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial \lambda}\right)_A}{\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda}\right)_p} \quad (14)$$

Hierin bedeutet $(\partial \lambda/\partial V)_p > 0$ Volumenzunahme während der Reaktion. Dann ist $(\partial p/\partial \lambda)_A < 0$, das heisst, höherer Druck begünstigt die Seite mit dem kleineren Volumen, eine Dissoziation würde beispielsweise zurückgehen. Gl. (13) und (14) sind die thermodynamischen Begründungen [6] für die weiter oben am Ammoniak-Gleichgewicht erläuterten Zusammenhänge. Sie lassen keinen Platz für Gegenbeispiele.

Elastischer Faden. Wir wählen als thermodynamisches System einen durch Zugspannung elastisch verformten Faden. Um den Temperatureinfluss auf die elastische Verformung zu untersuchen, setzen wir das nach dem Schema

	x	y
1	T	S
2	K	l

gewählte Größenpaar in Gl. (3) von Tabelle 2 ein und erhalten

$$\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_K}{\left(\frac{\partial S}{\partial K}\right)_T} \quad (15)$$

Wir definieren den linearen Ausdehnungskoeffizienten

$$\gamma_K = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_K$$

Sofern $\gamma_K > 0$, muss $(\partial K/\partial T)_S < 0$ sein, das bedeutet, der Faden kühlt sich bei erhöhter Spannung ab, wie es etwa bei Stahl im elastischen Bereich beobachtet wird. Im Gegensatz dazu hat vorgespannter Gummi einen negativen linearen Ausdehnungskoeffizienten und erwärmt sich daher bei Erhöhung der Spannung. Das ist von Joule [8] experimentell nachgewiesen worden.

Gl. (15) kann auch zur Bestimmung der Wärmekapazität ohne kalorische Messungen benutzt werden. Wir definieren die spezifische (auf die Masse m des Versuchskörpers bezogene) Wärmekapazität

$$c_K = \frac{T}{m} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_K$$

und erhalten damit aus Gl. (15)

$$c_K = - \frac{T}{m} \frac{\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_K}{\left(\frac{\partial K}{\partial l}\right)_T} \quad (16)$$

Diese Beziehung sei an den Ergebnissen von Joule [8] nachgeprüft, die an einem Gummifaden von 10,2 cm Messlänge gewonnen worden, dessen Masse sich zu $m = 31,6$ g berechnen lässt. Die Versuche wurden bei $7,8^\circ\text{C}$ durchgeführt. Joule erhielt bei einer Vorspannung des Gummis von etwa $6,6$ kp/cm² die Werte

$$\left(\frac{\Delta l}{\Delta T}\right)_K = - 0,000294 \frac{\text{m}}{\text{grad}}$$

$$\left(\frac{\Delta T}{\Delta K}\right)_S = 0,0127 \frac{\text{grad}}{\text{kp}}$$

Hieraus errechnet sich mit Gl. (16)

$$c_K = 0,485 \text{ cal/(g grad)}$$

Aus der Literatur [9] entnehmen wir zum Vergleich die Werte $c = 0,449$ cal/(g grad) für Rohgummi und $c = 0,510$ cal/(g grad) für Weichgummi, beides für 25°C . Die Übereinstimmung ist vorzüglich. Es ist zu bemerken, dass das

Ergebnis von Joule nur für vorgespannten Gummi gilt, für den alle irreversiblen Effekte offensichtlich klein sind.

VIERERBEZIEHUNGEN. FORMULIERUNG VON PLANCK

Auch aus Beziehungen zwischen vier ersten Ableitungen der Zustandsgrößen, sogenannten Viererbeziehungen, lassen sich thermodynamische Aussagen im Sinne des Prinzips gewinnen. Zwischen den vier Variablen der Funktion $f(w, x, y, z) = 0$ besteht die Beziehung

$$\left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_z + \left(\frac{\partial w}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y. \quad (17)$$

Wir ordnen die vier Parameter x_1, y_1, x_2, y_2 so, dass links ein Quotient aus konjugierten Größen entsteht und erhalten

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2} + \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{x_2}$$

Wenden wir Gl. (7) auf den am weitesten rechts stehenden Ausdruck an und erweitern mit $(\partial y_2 / \partial x_2)_{x_1}$, so entsteht

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2} + \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}^2 \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{x_1}. \quad (18)$$

Das rechts stehende Produkt ist immer positiv, da es aus einem quadratischen Ausdruck und dem Quotient zweier konjugierter Größen besteht. Daher gilt in Übereinstimmung mit Gl. (9)

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2}. \quad (19)$$

Das ist die mathematische Formulierung des Prinzips von Planck [7]. Sie besagt in Worten, dass die intensive Grösse x_2 der extensiven Grösse y_1 hilft. Denn die Änderung von y_1 , bezogen auf die von aussen bewirkte Änderung von x_1 , ist kleiner, wenn x_2 sich ändern kann (rechte Seite), als wenn es konstant ist (linke Seite). Das Schema Gl. (1) lautet hierfür und für die der Gl. (19) reziproke Gleichung

$$x_1 \rightarrow y_1 \rightleftharpoons x_2 \quad \text{und} \quad y_1 \rightarrow x_1 \rightleftharpoons y_2 \quad (20)$$

Planck betont besonders, dass leidender und helfender Parameter verschiedenen Größen-

gattungen (intensive oder extensive Grösse) angehören müssen, um dem Prinzip entsprechende Aussagen zu erhalten.

Aus Gl. (18) folgt die schon Clausius [10] bekannte Beziehung

$$C_p = C_v + \frac{\alpha_p^2 T V}{\chi_T}$$

und

$$\chi_T = \chi_S + \frac{\epsilon_p^2 C_p V}{T}.$$

Ferner ist, wie sich auch allgemein beweisen lässt

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \kappa. \quad (21)$$

Die Plancksche Formulierung bezieht sich nur auf Quotienten aus konjugierten Größen gemäss Gl. (19). Wir werden im folgenden nachweisen, dass eindeutige Vorzeichenregeln auch zwischen Quotienten aus intensiven und extensiven Zustandsgrößen bestehen; der allgemeine Beweis sei nur für die intensiven Größen wiedergegeben. Aus Gl. (17) bilden wir

$$\begin{aligned} \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1}} &= 1 + \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1}} \\ &= 1 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial y_2}\right)_{y_1} \left(\frac{\partial y_2}{\partial x_1}\right)_{y_1}. \quad (22) \end{aligned}$$

Die zweite Zeile von Gl. (22) ist mit Hilfe von Gl. (6) und durch Erweiterung mit $(\partial x_2 / \partial y_2)_{y_1}$ entstanden. Das Produkt aus 3 Faktoren auf der rechten Seite ist immer positiv. Gl. (22) lässt sich auch in folgende Form bringen

$$\frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}} = 1 - \frac{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}{\left(\frac{\partial x_1}{\partial y_1}\right)_{x_2}}. \quad (23)$$

Mit den Koeffizienten von Tabelle 3 erhalten wir

$$\frac{\beta_V}{\beta_S} = 1 - \frac{C_V}{C_p} = 1 - \frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}. \quad (24)$$

Da $1 > (C_V / C_p) > 0$ ist, folgt auch hieraus $\beta_S > \beta_V$ oder

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S > \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V.$$

Entsprechend Gl. (19) schreiben wir für den allgemeinen Fall

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1}. \quad (25)$$

Das Schema Gl. (1) lautet in diesem Falle

$$x_2 \rightarrow x_1 \rightleftarrows y_2. \quad (26)$$

Ganz analog lassen sich die Quotienten extensiver Grössen behandeln. Man erhält folgende Gleichungen

$$\frac{\epsilon_p}{\epsilon_T} = 1 - \frac{C_V}{C_p} = 1 - \frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T > \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_1}. \quad (27)$$

$$y_2 \rightarrow y_1 \rightleftarrows x_2. \quad (28)$$

In beiden Fällen sind leidender und helfender Parameter von verschiedener Grössengattung. Man muss die Formulierung von Planck durch die Vorschrift erweitern, dass sie nicht konjugiert sein dürfen. Allerdings lässt sich hieraus kein allgemeines Prinzip herleiten. Die Quotienten gemischter Grössen (intensiv und extensiv) haben keine eindeutige Vorzeichenregel. Man findet im allgemeinen Falle

$$\frac{\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{x_1}}{\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_2}\right)_{y_2}} = 1 - \frac{\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2}}{\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2}} \quad (29)$$

und für die Koeffizienten der Tabelle 3

$$\frac{a_p}{a_S} = \frac{\delta_V}{\delta_T} = 1 - \frac{C_p}{C_V} = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_S} = 1 - \kappa.$$

Das bedeutet $(a_p/a_S) < 0$ und $(\delta_V/\delta_T) < 0$ oder

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \geq \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \geq \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T.$$

Selbst für „normale“ Substanzen ($a_p > 0$) erhält man keine Übereinstimmung mit der

Formulierung von Planck und ihrer Erweiterung: Will man diese Regeln beibehalten, so müssen Quotienten aus gemischten Parametern ausdrücklich ausgeschlossen werden. Es ist vorzuziehen, die Fälle aufzuführen, in denen das Prinzip in der erweiterten Planckschen Fassung gilt und ihm damit folgende beiden Formulierungen zu geben:

1. Bedeuten x_1, y_1 und x_2, y_2 zwei Paare konjugierter Zustandsgrössen (x die intensive und y die extensive Grösse) so gelten für reversible Zustandsänderungen geschlossener Systeme folgende Vorzeichenregeln:

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial x_1}\right)_{y_2}; \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_2} > \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{y_1};$$

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_2} > \left(\frac{\partial y_1}{\partial y_2}\right)_{x_1}.$$

2. Bei einer reversiblen Zustandsänderung eines geschlossenen Systems ist die Änderung einer Grösse B , bezogen auf die Änderung einer Grösse A , kleiner, wenn eine Grösse C sich ebenfalls ändern kann, als wenn C constant gehalten wird, sofern A, B und C nach folgendem Schema gewählt werden:

A	B	C
x_1	y_1	x_2
y_1	x_1	y_2
x_2	x_1	y_2
y_2	y_1	x_2

Selbstverständlich können die Indizes 1 und 2 vertauscht werden. Auch aus Gl. (29) lassen sich derartige Regeln ableiten, die aber nicht allgemein gelten und daher nicht in obige Tabelle aufgenommen wurden.

Im folgenden sind die Beziehungen zwischen den Koeffizienten der Tabelle 3 zusammengestellt:

$$\frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{\alpha_2^2 T V}{\chi_T} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = 1 + \frac{\epsilon_p^2}{T} \cdot \frac{C_p V}{T} \geq 1$$

$$0 \leq \frac{\beta_V}{\beta_S} = \frac{\epsilon_p}{\epsilon_T} = 1 - \frac{C_V}{C_p} = 1 - \frac{\chi_S}{\chi_T} = \frac{\kappa - 1}{\kappa} \leq 1$$

$$\frac{\alpha_p}{\alpha_S} = \frac{\delta_V}{\delta_T} = 1 - \frac{C_p}{C_V} = 1 - \frac{\chi_T}{\chi_S} = (1 - \kappa) \leq 0$$

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_p} = \frac{\delta_T}{\delta_V} = 1 - \frac{\epsilon_T}{\epsilon_p} = 1 - \frac{\beta_S}{\beta_V} = \frac{1}{1 - \kappa} \leq 0$$

$$\frac{\alpha_p}{\delta_V} = \frac{\alpha_S}{\delta_T} \geq 0.$$

UMFANG DES PRINZIPS

Die Formulierungen des Prinzips im vorigen Abschnitt bezogen sich auf Vierbeziehungen. Andere wichtige Aussagen des Prinzips, z.B. die Änderung chemischer Gleichgewichte, lassen sich besser als Dreierbeziehung darstellen. In der Literatur findet man sogar die Reziprozitätssätze selbst zu Aussagen des Prinzips erklärt, so dass es schwierig ist, den Geltungsbereich abzugrenzen. Es darf nicht verkannt werden, dass vom Standpunkt der Thermodynamik kein Bedürfnis besteht, einer qualitativen Aussage einiger thermodynamischer Beziehungen einen eigenen Namen zu geben. Andererseits ist das Prinzip in der Literatur weit verbreitet und lässt sich in einigen Fällen mit Nutzen anwenden. Bei dieser Sachlage empfiehlt sich eine allgemein

gehaltene Formulierung, z.B. im folgenden Wortlaut:

Aus den Reziprozitätssätzen der Thermodynamik und aus den Bedingungen für das stabile Gleichgewicht ergeben sich Vorzeichenregeln für reversible Zustandsänderungen thermodynamischer Systeme. Diese Regeln enthalten auch die Voraussagen des Prinzips von Le Chatelier und Braun.

LITERATUR

1. *Physikalisches Wörterbuch*, S. 187, hrsggeg. von W. H. WESTPHAL. Berlin-Göttingen-Heidelberg (1952).
2. H. LE CHATELIER, *Compt. rend.* **99**, Teil 2, 786-789 (1884).
3. F. BRAUN, *Nachr. kgl. Ges. Wiss. Göttingen* 448-462 (1887).
4. O. D. CHWOLSON, *Lehrbuch der Physik Bd. 3*, Braunschweig (1903).
5. P. EHRENFEST, *Z. phys. Chemie* **77**, 227-244 (1911).
6. C. WAGNER, in W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, *Thermodynamik*. Berlin (1929).
7. M. PLANCK, *Ann. Physik* **19**, 759-768 (1934); *Vorlesungen über Thermodynamik*. 10. Aufl. S. 266-279. Berlin (1954).
8. J. P. JOULE, *Phil. Trans.* **149**, 91-131 (1859).
9. J. D'ANS und E. LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, S. 1421. Berlin (1943).
10. R. CLAUDIUS, *Die mechanische Wärmetheorie*, 2. Aufl., 1. Bd., S. 189. Braunschweig (1876).

Abstract—The reciprocity correlations of the thermodynamics and the conditions of the stable equilibrium lead to rules of sign of reversible changes of state of thermodynamical systems. These rules content the predictions of the principle of Le Chatelier and Braun.

Résumé—Les relations réciproques de la thermodynamique et des conditions d'équilibre stable conduisent aux règles de signe des changements d'état réversibles des systèmes thermodynamiques. Ces règles tiennent compte du principe de Le Chatelier et Braun.

Аннотация—Из соотношений взаимности термодинамики и из условий постоянного равновесия вытекают правила знака обратимых изменений состояния термодинамических систем. Эти правила согласуются с принципом Ле Шателье и Брауна.