

unserer schematisierten Gleichungen nicht für unbedingt real halten.)

Der Gang der Ionisierungskurve  $z$  spiegelt sich im Verlauf der Gesamt- und der Ionenstromdichte wider. Der starke Anstieg beider unmittelbar vor der Anode ist durch die Kontraktion bedingt, der Abfall repräsentiert die Ionenerzeugung (Abb. 4). Das Ende des Anodenfallgebietes wird durch die Forderung verschwindenden Ionenstroms bestimmt:

$$j_+(d) = 0. \quad (22)$$

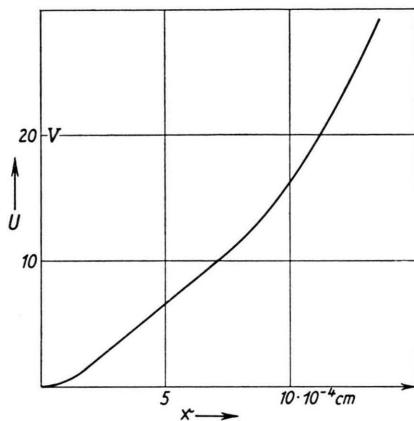


Abb. 5. Die Spannungsfunktion  $U$  im Anodenfallgebiet.

Zusätzlich zu dieser Bedingung müssen die Bewegungsgleichungen der Ionen folgende Werte liefern:

$$v_+^2(d) = 0 \quad \text{und} \quad v_{+, \text{th}}^2(d) = v_{\text{th, Gas}}^2. \quad (23)$$

Bei unserer Näherungsrechnung sind die beiden Forderungen (22) und (23) nicht in Strenge gleichzeitig erfüllt. Die Differenz von  $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  ist jedoch gering und stellt ein Maß für die Brauchbarkeit der Rechnung dar.

Abb. 5 zeigt die Spannungsfunktion im Anodenfallgebiet. Für die Anodenfallspannung erhalten wir  $U_a = 29 \text{ V}$ . Das Fallgebiet ist  $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  dick. Die Elektronentemperatur (Abb. 6) steigt bis zu einem Wert von  $T_- = 180000^\circ \text{K}$  an, während das Temperaturäquivalent der Anodenfallspannung  $280000^\circ \text{K}$  beträgt.

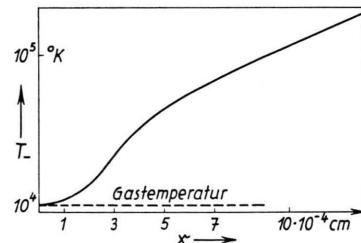


Abb. 6. Die Elektronentemperatur  $T_-$  im Anodenfallgebiet.

## Zur Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren auf Molekülverbindungen

Von HEINZ MAUSER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen  
(Z. Naturforsch., 11 a, 123–127 [1956]; eingegangen am 25. November 1955)

Die Anwendungsmöglichkeit der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie von Molekülverbindungen wird kritisch untersucht. Es wird eine Beziehung angegeben, die es erlaubt, die Größenordnung des Fehlers bei Anwendung der van't Hoff'schen Beziehung im Bereich endlicher Konzentrationen abzuschätzen. Im Anhang wird ein Überblick über die Normierungsmöglichkeiten bei Anwendung der Kilo- oder Volummolarität als Konzentrationsmaß gegeben.

Die Bildungsenthalpien von Molekülverbindungen in verdünnten Lösungen werden allgemein aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mittels der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren bestimmt. Da die thermodynamischen, mit Hilfe der Aktivitäten gebildeten Gleichgewichtskonstanten nicht zur Verfügung stehen, muß dabei immer auf die klassischen Gleichgewichtskonstanten zurückgegriffen werden. Die van't Hoff'sche Re-

aktionsisobare gilt jedoch streng nur für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante. Daher erscheint es wünschenswert, über eine Formel zu verfügen, die es erlaubt, den bei dem üblichen Verfahren auftretenden Fehler abzuschätzen. Da unseres Wissens diese Frage noch nicht ausführlich diskutiert wurde, soll sie in Anbetracht ihrer grundsätzlichen Bedeutung im folgenden eingehender untersucht werden.

Findet in einem inerten Lösungsmittel (Index 0) eine homogene chemische Reaktion zwischen den  $n$ -Komponenten  $i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) statt, so gilt für das totale Differential der PLANCKSchen Funktion  $\Phi$

$$d\Phi = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp + \sum_1^n \frac{\mu_i}{T} dn_i + \frac{\mu_0}{T} dn_0 \quad (1)$$

( $H$  Enthalpie,  $V$  Volumen,  $T$  absolute Temperatur,  $p$  Druck, jeweils bezogen auf das Gesamtsystem,  $\mu_i$  chemisches Potential,  $n_i$  Molzahl des Stoffes  $i$ ).

Ist das System geschlossen, d. h. tritt kein Stoffaustausch mit der Umgebung ein, so ändern sich die Molzahlen der  $n$  Komponenten nur durch den Ablauf der chemischen Reaktion, und es gilt:

$$dn_0 = 0, \quad \frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_n}{\nu_n} = d\lambda \quad (2)$$

( $\nu_i$  stöchiometrischer Koeffizient,  $\lambda$  Reaktionslaufzahl). Mit (2) lautet (1)

$$d\Phi = -\frac{H}{T^2} dT + \frac{V}{T} dp + \sum_1^n \nu_i \frac{\mu_i}{T} d\lambda. \quad (1a)$$

Bei konstanter Temperatur, konstanter Molzahl  $n_0$  und konstantem Druck folgt aus der Gleichgewichtsbedingung  $d\Phi = 0$  für eine virtuelle Änderung von  $\lambda$ :

$$\sum \nu_i \mu_i = \Delta G = -A = 0, \quad (3)$$

$\Delta G$  ist die maximale Nutzarbeit,  $A$  die Affinität nach DE DONDER. Aus (1a) folgt für die Temperaturabhängigkeit der maximalen Nutzarbeit:

$$\left( \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial T} \right)_{\lambda, p} = - \left( \frac{\partial (H/T^2)}{\partial \lambda} \right)_{T, p} = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (4)$$

( $\Delta H$  Enthalpieänderung pro Formelumsatz).

Nach dieser Beziehung lässt sich aber die Reaktionsenthalpie nur dann ermitteln, wenn die Möglichkeit besteht, die maximale Nutzarbeit bei mehreren Temperaturen zu messen und dabei gleichzeitig die Reaktionslaufzahl konstant zu halten. Diese Möglichkeit lässt sich bei zeitabhängigen Reaktionen durch Einwirkung geeigneter Katalysatoren wenigstens im Prinzip realisieren. Bei Bildungsgleichgewichten von Molekülverbindungen oder Dissoziationsgleichgewichten von Elektrolyten fehlt die Aktivierungsenergie, und der Gleichgewichtszustand stellt sich momentan ein. Somit gibt es hier keine Möglichkeit, die Reaktionslaufzahl konstant zu hal-

ten, (4) ist in diesem Falle sinngemäß zu ergänzen zu

$$\begin{aligned} \frac{d(\Delta G/T)}{dT} &= \frac{d \sum \nu_i (\mu_i/T)}{dT} + \frac{d \sum \nu_i R \ln a_i}{dT} \\ &= -\frac{\Delta H}{T^2} + \left( \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial \lambda} \right)_T \frac{d\lambda}{dT}. \end{aligned} \quad (5)$$

Dabei setzen wir hier und im weiteren konstanten Druck voraus. Im linken Teil von (5) haben wir dabei das chemische Potential nach LEWIS in Grund- und Restpotential aufgespalten entsprechend dem Ansatz:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R T \ln a_i$$

( $\mu_i^0$  Grundpotential,  $a_i$  Aktivität). (5) gilt für jede beliebige Änderung von  $T$ , wird diese Änderung jedoch bei währendem Gleichgewicht durchgeführt, so ist nach (3)

$$\begin{aligned} \left( \frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right)_{\text{GI}} &= \left( \frac{d \sum \nu_i (\mu_i^0/T)}{dT} \right)_{\text{GI}} + \left( \frac{R d \ln K}{dT} \right)_{\text{GI}} \\ &= -\frac{\Delta H}{T^2} + \left( \frac{\partial (\Delta G/T)}{\partial \lambda} \right)_T \left( \frac{d\lambda}{dT} \right)_{\text{GI}} = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

mit  $K = \prod a_i^{\nu_i}$ .

Aus (6) folgt einerseits

$$\begin{aligned} R \left( \frac{d \ln K}{dT} \right)_{\text{GI}} &= - \left( \frac{d \sum \nu_i (\mu_i^0/T)}{dT} \right)_{\text{GI}} \quad (6a) \\ &= - \left( \frac{\partial \sum \nu_i (\mu_i^0/T)}{\partial T} \right)_{\lambda} - \left( \frac{\partial \sum \nu_i (\mu_i^0/T)}{\partial \lambda} \right)_T \left( \frac{d\lambda}{dT} \right)_{\text{GI}}. \end{aligned}$$

Sind nun die Grundpotentiale  $\mu_i$  konzentrationsunabhängig (vgl. Anhang), so entfällt das zweite Glied der rechten Seite, und es ergibt sich nach einfacher Umformung die VAN'T HOFFSche Reaktionsisobare:

$$\left( \frac{d \ln K}{dT} \right)_{\text{GI}} = \frac{\Delta H}{R T^2}. \quad (7)$$

( $\Delta H$  ist die Bildungsenthalpie pro Formelumsatz aus den Komponenten im Grundzustand.)

Aus der linken Seite von (6) folgt andererseits:

$$\left( \frac{d\lambda}{dT} \right)_{\text{GI}} = \frac{\Delta H}{T^2 (\partial (\Delta G/T) / \partial \lambda)_T}. \quad (8)$$

Diese Gleichung bestimmt die Änderung der Reaktionslaufzahl mit der Temperatur bei währendem Gleichgewicht.

Sind die Aktivitäten nicht bekannt, und stehen nur wie bei Molekülverbindungen die Konzentrationen der einzelnen Komponenten z. B. aus optischen Messungen zur Verfügung, so gilt, da

$$a_i = x_i f_i$$

ist ( $f_i$  Aktivitätskoeffizient), nach (7)

$$\left(\frac{d \ln K}{dT}\right)_{\text{GI}} = \left(\frac{d \sum \nu_i \ln x_i}{dT}\right)_{\text{GI}} + \left(\frac{d \sum \nu_i \ln f_i}{dT}\right)_{\text{GI}} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

oder

$$\begin{aligned} \left(\frac{d \ln k}{dT}\right)_{\text{GI}} &= \left(\frac{d \sum \nu_i \ln x_i}{dT}\right)_{\text{GI}} \\ &= \frac{\Delta H}{RT^2} - \left(\frac{\partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial T}\right)_{\lambda} - \left(\frac{\partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial \lambda}\right)_T \left(\frac{d \lambda}{dT}\right)_{\text{GI}} \\ &= \frac{\Delta H}{RT^2} - \left(\frac{\partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial \lambda}\right)_T \left(\frac{d \lambda}{dT}\right)_{\text{GI}}, \end{aligned} \quad (9)$$

$k$  ist die klassische Gleichgewichtskonstante bezogen auf die Molenbrüche. Mit (8) gibt (9) :

$$\begin{aligned} \left(\frac{d \ln k}{dT}\right)_{\text{GI}} &= \frac{\Delta H}{RT^2} \left(1 - \frac{R(\partial(\sum \nu_i \ln f_i)/\partial \lambda)_T}{(\partial(\Delta G/T)/\partial \lambda)_T}\right) \\ &= \frac{\Delta H}{RT^2} \left(1 - \frac{(\partial(\sum \nu_i \ln f_i)/\partial \lambda)_T}{(\partial(\sum \nu_i \ln a_i)/\partial \lambda)_T}\right) \quad (10) \\ &= \frac{\Delta H}{RT^2} \left(\frac{\partial \sum \nu_i \ln x_i}{\partial \sum \nu_i \ln a_i}\right)_T. \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist die exakte Form der van't Hoffschen Reaktionsisobaren für die klassische Gleichgewichtskonstante. Sie ist in dieser Form zwar für alle Konzentrationsbereiche gültig, jedoch praktisch nicht anwendbar, da die beiden partiellen Differentialkoeffizienten auf der rechten Seite nicht messbar sind, denn sie beschreiben Änderungen, die aus dem Gleichgewichtszustand herausführen. Doch erlaubt (10) das Grenzverhalten für kleine Konzentrationen zu bestimmen und die Größenordnung des bei dem üblichen Verfahren auftretenden Fehlers abzuschätzen.

Wir stellen dazu  $\ln f_i$  als Funktion der Molenbrüche  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) dar und machen den Ansatz

$$\ln f_i = \sum_{k=1}^n \alpha_{i,k} x_k + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n \beta_{i,k,l} x_k x_l + \dots \quad (11)$$

(11) folgt aus dem bekannten MARGULESSCHEN Potenzreihenansatz für  $\ln f_i$  bei Zweikomponentensystemen

$$\ln f_i = A(1-x_i)^2 + B(1-x_i)^3 + \dots \quad (11\text{a})$$

durch sinngemäße Erweiterung auf ein System mit  $n$ -Komponenten. Wir haben dabei den Molenbruch  $x_0$  des Lösungsmittels ersetzt durch

$$x_0 = 1 - \sum_{i=1}^n x_i$$

und die dabei auftretende Konstante null gesetzt. Dadurch wird  $\ln f_i$  automatisch auf unendlich ver-

dünnte Lösung normiert. Bemerkenswert ist, daß  $\ln f_i$  nur bei gleichzeitigem Verschwinden aller  $x_i$  null wird ( $x_0$  wird dann 1), und daß  $\ln f_i$  im Bereich kleiner Konzentrationen mit den Molenbrüchen  $x_i$  aller Reaktionspartner linear ansteigt. Bei der weiteren Anwendung von (11) brechen wir, da uns nur verdünnte Lösungen interessieren, nach der ersten Klammer ab. Nun ist nach (2)

$$\frac{\partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial \lambda} = \frac{\nu_1}{\nu_1} \frac{\partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial n_1},$$

und da  $x_i = n_i / (n_0 + n_1 + \dots + n_n)$ ,

folgt ebenfalls mit (2) :

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dn_1} &= \frac{(dn_i/dn_1)}{n} - \frac{\frac{n_i}{1} \sum (dn_k/dn_1)}{n^2} = \frac{1}{n} \left( \frac{\nu_i}{\nu_1} - x_i \sum_{k=1}^n \frac{\nu_k}{\nu_1} \right) \\ &= \frac{1}{n \nu_1} (\nu_i - x_i \nu). \end{aligned} \quad (12)$$

Dabei wurde zur Abkürzung gesetzt

$$\nu = \sum_1^n \nu_i, \quad n = \sum_0^n n_k.$$

Mit (11) und (12) wird nun

$$\begin{aligned} \frac{\nu_1 \partial \sum \nu_i \ln f_i}{\partial n_1} &= \frac{1}{n} \left[ (\nu_1 - x_1 \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,1} \right. \\ &\quad \left. + (\nu_2 - x_2 \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,2} + \dots \right] \\ &= \frac{1}{n} \sum_k (\nu_k - x_k \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,k} \end{aligned}$$

und entsprechend

$$\begin{aligned} \frac{\nu_1 \partial \sum \nu_i \ln a_i}{\partial n_1} &= \frac{1}{n} \left( \frac{\nu_1}{x_1} (\nu_1 - x_1 \nu) + \frac{\nu_2}{x_2} (\nu_2 - x_2 \nu) + \dots \right. \\ &\quad \left. + \sum_k (\nu_k - x_k \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,k} \right) \\ &= \frac{1}{n} \left[ \sum_i \frac{\nu_i (\nu_i - x_i \nu)}{x_i} + \sum_k (\nu_k - x_k \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,k} \right]. \end{aligned}$$

Bezeichnen wir den Klammerausdruck in (10) mit  $1 - \varepsilon$ , so ergibt sich

$$\varepsilon = \frac{\sum_k (\nu_k - x_k \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,k}}{\sum_i (\nu_i (\nu_i - x_i \nu) / x_i) + \sum_k (\nu_k - x_k \nu) \sum_i \nu_i \alpha_{i,k}}. \quad (13)$$

Sei nun  $x_1$  der kleinste Molenbruch der Reaktionsteilnehmer, so multiplizieren wir Zähler und Nenner mit  $x_1$ , vernachlässigen höhere Potenzen in  $x_i$ , setzen zur Abkürzung

$$\sum_k \nu_k \sum_i \nu_i \alpha_{i,k} = A$$

und erhalten

$$\varepsilon = \frac{x_1 A}{r_1^2 + x_1 \sum_{i=2}^n (r_i^2/x_i) + (A-r) x_1} \quad (14)$$

Aus (14) folgt zunächst

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \varepsilon = 0$$

und damit nach (10)

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} (d \ln k / dT)_{\text{GI}} = \Delta H_{\infty} / RT^2; \quad (7 \text{ a})$$

$\Delta H_{\infty}$  ist die Reaktionsenthalpie pro Formelumsatz in unendlich verdünnter Lösung. Beim Übergang zur Konzentration null gilt die van't Hoff'sche Reaktionsisobare also auch mit der klassischen Gleichgewichtskonstanten. (14) zeigt aber, daß bei kleinen Konzentrationen  $\varepsilon$  linear mit  $x_1$  und nicht, wie vielfach angenommen wird, mit höherer Ordnung gegen null geht. Um aber die Größenordnung des Fehlers, der bei Messungen in endlichen Konzentrationsbereichen entsteht, abzuschätzen, beachten wir, daß die Koeffizienten  $\alpha_{i,k}$  in (11) nach zahlreichen Messungen von Aktivitätskoeffizienten in binären und ternären Systemen in der Größenordnung von 1 liegen. Wir können daher annehmen, daß  $A < 10$  ist und kommen somit nach grober Vereinfachung zu einem oberen Wert für  $\varepsilon$

$$\varepsilon < x_1 A / r_1^2 < 10 x_1, \quad (15)$$

d. h. der systematische Fehler in %, welcher bei Einsetzen der klassischen Gleichgewichtskonstanten in die van't Hoff'sche Reaktionsisobare auftritt, ist kleiner als die kleinste Konzentration in Molenprozenten multipliziert mal 10. Ist also der kleinste Molenbruch  $10^{-4}$ , so beträgt der systematische Fehler weniger als 1% und liegt somit im allgemeinen unterhalb der Meßgenauigkeit. Ist man jedoch aus experimentellen Gründen gezwungen, in Gebieten wesentlich höherer Konzentration zu arbeiten, so stellen die ermittelten Reaktionsenthalpien oft nur grobe Näherungswerte dar.

Bei dieser Untersuchung wurde vorausgesetzt, daß sich die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten durch Potenzreihen mit ganzen Potenzen von  $x_i$  darstellen lassen. Dies ist bei Molekülverbindungen wohl immer der Fall, sofern keine Ionen an der Reaktion teilnehmen. Zwar ist es für die Beschreibung der Aktivitätskoeffizienten gelegentlich notwendig, der Entwicklung (11) noch ein logarithmisches Glied zuzufügen, wodurch  $\varepsilon$  selbst beim Grenzübergang einen endlichen Wert behalten würde.

Doch setzt das hier untersuchte Verfahren eine gewisse Konstanz der experimentell zu bestimmenden Gleichgewichtskonstanten voraus. Diese würde aber, wie leicht einzusehen, durch ein solches Glied unmöglich gemacht werden.

Nehmen Ionen an der chemischen Reaktion teil, so können die obigen Ergebnisse übernommen werden, sofern in  $k$  die Molenbrüche der Ionen durch die aus der DEBYE-HÜCKEL-Theorie errechneten Aktivitäten ersetzt werden. So wird den interionischen Wechselwirkungen in erster Näherung Rechnung getragen, während die linearen Glieder mit den Koeffizienten  $\alpha_{i,k}$  die Dispersionswechselwirkungen in erster Näherung und gleichzeitig die interionischen Wechselwirkungen in zweiter Näherung erfassen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. KORTÜM, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung durch eingehende Diskussion.

## Anhang

Werden an Stelle der dimensionslosen Molenbrüche ( $x_i$ ) die Kilogrammolaritäten ( $m_i$ ) oder die Volumolaritäten ( $c_i$ ) als Konzentrationsmaße verwendet, so bestehen folgende Möglichkeiten für die Darstellung der chemischen Potentiale bei Normierung auf unendlich verdünnte Lösungen:

1. Es wird gefordert, daß die Aktivitäten unabhängig vom Konzentrationsmaß sind:

$$a = x f_x = m f_m = c f_c. \quad (16)$$

Dann bleibt auch das Grundpotential unabhängig vom Konzentrationsmaß und ist physikalisch zu deuten als das chemische Potential eines gelösten Stoffes der Konzentration  $x=1$ , welchem aber dieselben Eigenschaften zugeschrieben werden müssen wie in der „ideal verdünnten Lösung“. Bei dieser Normierung wird

$$\lim_{x \rightarrow 0} f_x = 1, \lim_{m \rightarrow 0} f_m = \frac{M_0}{1000}, \lim_{c \rightarrow 0} f_c = \frac{M_0}{1000 \varrho_0} \quad (17)$$

( $M_0$  Molekulargewicht des Lösungsmittels,  $\varrho_0$  dessen Dichte).

2. Es wird gefordert

$$\lim_{m \rightarrow 0} f_m = 1, \lim_{c \rightarrow 0} f_c = 1, \quad (18)$$

dies wird durch folgenden Ansatz für die Grundpotentiale erreicht:

$$\begin{aligned} \mu_{\infty m} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \frac{1000}{M_0}, \\ \mu_{\infty c} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \frac{1000 \varrho_0}{M_0} \end{aligned} \quad (19)$$

Diese Normierung ist weit verbreitet. Es ist jedoch zu beachten, daß entgegen der allgemeinen Ansicht hier

dem Grundpotential keine physikalische Deutung bei-gelegt werden kann. Insbesondere stellt es nicht das chemische Potential des gelösten Stoffes bei der Konzentration  $m=1$  bzw.  $c=1$  mit den Eigenschaften der „ideal verdünnten Lösung“ dar.

3. Es wird gefordert, daß das Grundpotential dem chemischen Potential des gelösten Stoffes bei der Konzentration  $m=1$  bzw.  $c=1$  im Zustand der „ideal verdünnten Lösung“ entspricht. Dieser Forderung entspricht der Ansatz

$$\begin{aligned}\mu_{\infty m} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \left( \frac{1000}{M_0} + 1 \right), \\ \mu_{\infty c} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \left( \frac{1000 \varrho}{M_0} - \frac{M - M_0}{M_0} \right)\end{aligned}\quad (20)$$

( $M$  Molekulargewicht des gelösten Stoffes,  $\varrho$  Dichte der Lösung).

Bei dieser Normierung muß auf die Grenzbeziehung (18) verzichtet werden. An deren Stelle ergibt sich

$$\lim_{m \rightarrow 0} f_m = \left( 1 + \frac{M_0}{1000} \right), \quad \lim_{c \rightarrow 0} f_c = \left( \frac{\varrho}{\varrho_0} - \frac{M - M_0}{1000 \varrho_0} \right). \quad (21)$$

4. Den Forderungen 2. und 3. wird formal folgender Ansatz gleichzeitig gerecht:

$$\begin{aligned}\mu_{\infty m} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \left( \frac{1000}{M_0} + m \right), \\ \mu_{\infty c} &= \mu_{\infty x} - R T \ln \left( \frac{1000 \varrho}{M_0} - c \frac{M - M_0}{M_0} \right).\end{aligned}\quad (22)$$

Hier gilt  $f_x = f_c = f_m$ . (23)

Allerdings muß dieser Vorteil durch die Konzentrationsabhängigkeit der Grundpotentiale erkauft werden. Werden diese nach (22) normiert, so gilt die VAN'T HOFFSCHE Reaktionsisobare (7) auch mit der thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten nach (6 a) nicht.

5. Definiert man formal:

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_{\infty m} + R T \ln m f_m, \\ \mu &= \mu_{\infty m} + R T \ln c f_c\end{aligned}\quad (24)$$

und fordert sowohl die Grenzbeziehung (18) als auch, daß die (konstanten) Grundpotentiale  $\mu_{\infty m}$  bzw.  $\mu_{\infty c}$  die chemischen Potentiale der „ideal verdünnten Lösung“ ( $f_m=1$  bzw.  $f_c=1$ ) bei  $m=1$  bzw.  $c=1$  darstellen, so muß auf den Begriff *ideal* als Kennzeichen

eines Stoffsystems mit ausgezeichnetem Verhalten der Wechselwirkungskräfte verzichtet werden, wie leicht einzusehen. Es gilt allgemein

$$\mu = \mu + R T \ln a$$

( $\mu$  Grundpotential der reinen Komponente). Nun läßt sich die Aktivität  $a$  als Potenzreihe sowohl von  $x$  als auch von  $m$  darstellen:

$$a = \alpha x + \beta x^2 + \gamma x^3 + \dots, \quad (25)$$

$$a = \alpha' m + \beta' m^2 + \gamma' m^3 + \dots. \quad (26)$$

Damit folgt

$$\mu = \mu + R T \ln \alpha + R T \ln x \left( 1 + \frac{\beta}{\alpha} x + \dots \right),$$

$$\mu_{\infty x} = \mu + R T \ln \alpha,$$

$$\mu = \mu + R T \ln \alpha' + R T \ln m \left( 1 + \frac{\beta'}{\alpha'} m + \dots \right),$$

$$\mu_{\infty m} = \mu + R T \ln \alpha'.$$

Das Verhalten einer „ideal verdünnten Lösung“ ist dann gekennzeichnet durch:

$$\alpha \neq 0, \quad \beta = \gamma = \dots = 0$$

und

$$\alpha' \neq 0, \quad \beta' = \gamma' = \dots = 0.$$

Den Zusammenhang von  $\alpha$  und  $\alpha'$ ,  $\beta$  und  $\beta'$  usw. erhält man, wenn  $x$  in (25) durch  $m$  ersetzt wird. Ein Koeffizientenvergleich der so erhaltenen neuen Potenzreihe in  $m$  mit (26) ergibt

$$\alpha' = \alpha / \frac{1000}{M_0}, \quad \beta' = (\beta - \alpha) \frac{1000^2}{M_0^2}, \quad \dots$$

Dies besagt aber, daß sich „ $x$ -Idealität“, „ $m$ -Idealität“ und „ $c$ -Idealität“ gegenseitig ausschließen. Damit wird aber das ideale Verhalten, die Abweichung vom idealen Verhalten und damit auch die Natur der Wechselwirkungskräfte von der an sich willkürlichen Wahl des Konzentrationsmaßes abhängig. Da aber bekanntlich nur der Molenbruch ein von der Natur ausgezeichnetes Konzentrationsmaß ist, müssen Abweichungen von idealem Verhalten primär auf Abweichungen der Aktivität vom Molenbruch bezogen werden. Aus diesem Grunde sind nur die Grundpotentiale unter Ziffer 1. und 3. als physikalisch sinnvoll anzusehen.

Dieser Überblick über die Normierungsmöglichkeiten der chemischen Potentiale legt es nahe, bei thermodynamischen Untersuchungen die Kilomolaritäten und Volummolaritäten tunlichst zu vermeiden.