

5. *Das Gibbs'sche Paradoxon;* *von O. Wiedeburg.*

Bei der thermodynamischen Behandlung von Gasgemengen erlangt man bekanntlich Formeln, die sich an der Erfahrung *auch in quantitativer Beziehung* prüfen lassen, erst dadurch, dass man in die von den beiden Hauptsätzen gelieferten Gleichungen neue Hypothesen zur näheren Berechnung der vorkommenden allgemeinen Grössen einführt.

Zunächst pflegt vorausgesetzt zu werden, dass von den einzelnen im Gemenge vorhandenen Gasarten jede für sich, im ungemischten Zustande, als „vollkommnes, ideales“ Gas anzusehen sei (Annahme A), und weiter wird allgemein angenommen, dass die dem Gemenge zugehörigen Werthe von Druck, Entropie und Energie sich rein additiv berechnen als Summen derjenigen Werthe, die diesen Grössen für jedes einzelne Gas zukommen würden, wenn es *allein* bei derselben Temperatur das ganze Volumen des Gemenges erfüllte (Annahme B).

Die Einführung dieser Annahmen in die thermodynamische Grundgleichung liefert nun einerseits z. B. für das Dissociationsgleichgewicht eines zersetzbaren Gases Formeln, die bisher bei der Prüfung an den vorliegenden Erfahrungsthatfachen sich durchaus genügend bestätigt gefunden haben, andererseits aber ergibt sich eine Folgerung, die angesichts unserer alltäglichen Erfahrung geradezu als Paradoxon zu bezeichnen ist.

Wenn man nämlich auf Grund obiger Annahmen für den Fall, dass mehrere Gase, die zunächst bei gleicher Temperatur unter gleichem Druck sich ungemischt nebeneinander befinden, nun (ohne Aenderung des Gesamtvolumens) durch Diffusion sich mischen, die Aenderung der Gesamtentropie berechnet, so ergibt sich diese von Null verschieden und *unabhängig von der Natur der Gase*. Sie müsste denselben Werth also auch haben, wenn lauter Gasmassen *gleicher* chemischer Natur in der beschriebenen Weise ineinander diffundirten: man erwartet

aber hier doch unzweifelhaft den Werth Null für solche Entropieänderung, da keinerlei Aenderung dessen zu erkennen ist, was man in thermodynamischer Beziehung als den „Zustand des Systems“ bezeichnet, und da ja nur von diesem die Entropie abhängig ist.

Schon J. W. Gibbs ¹⁾, dem wir ja nach Horstmann die erste Anwendung der Thermodynamik auf diese mehr chemischen Fragen verdanken, hat auf diese Folgerung hingewiesen; er sucht das Paradoxon dadurch zu beseitigen, dass er den Fall der Vermischung von Gasmassen *gleicher* Natur als grundverschieden von dem allgemeinen Falle verschiedenartiger Gase hinstellt, weil es bei ihm überhaupt *unmöglich* sei, die ineinander diffundirten Massen je wieder zu trennen; da nun die Aenderung der Entropie nur bei Umkehrung des betreffenden Vorganges zu messen, so sei in jenem Grenzfalle die Frage nach der Grösse dieser Aenderung überhaupt müssig.

C. Neumann ²⁾ hat darauf hingewiesen, dass dergleichen Betrachtungen zur Aufklärung des sonderbaren Widerspruches durchaus nicht genügen.

In ähnlicher Weise wie Gibbs versucht Duhem ³⁾ den Nachweis, dass der besondere Fall der Mischung gleichartiger Gasmassen nicht in dem allgemeinen mit inbegriffen sei. Wenn verschiedene Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur miteinander in Berührung gebracht würden, so sei vollkommene Mischung der Gleichgewichtszustand, dem sie nothwendig zustrebten, gleichartige Massen seien auch ohne das im Gleichgewicht. Man darf dem wohl entgegenhalten, dass nach der *kinetischen* Anschauung jedenfalls die *Veranlassung* zur Mischung durch die beständige, wenn auch langsame Ortsveränderung der kleinsten Theilchen in beiden Fällen gleichmässig gegeben ist.

Kann man nun jenes Paradoxon durch derartige Deutungen wie die erwähnten nicht aus der Welt schaffen, so drängt sich die Frage auf, an welchem Punkte denn sonst in

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien. Deutsch v. Ostwald. Leipzig 1892. Vgl. p. 196.

2) C. Neumann, Ber. d. Sächs. Ges. d. Wiss. Math. Phys. Kl. 43. p. 75. 1891.

3) P. Duhem, Trav. et Mém. des Facult. de Lille 2. No. 8. 1892.

den logischen Entwicklungen die bessernde Hand anzulegen sei.

Es ist klar, dass man, wenn irgend eine Folgerung der in Frage stehenden thermodynamischen Herleitungen mit der Erfahrung in Widerspruch tritt, darum noch lange nicht an der Gültigkeit der beiden Hauptsätze zu zweifeln braucht. Es gehören eben zum eigentlichen Ausbau der Theorie noch soviel besondere Annahmen, dass man getrost zunächst diese für etwaige Fehlschläge verantwortlich machen kann.

Von den beiden Gruppen, in die, wie oben erwähnt, diese Annahmen sich zusammenfassen lassen, kommt hier jedenfalls wesentlich Gruppe *B* in Betracht, die die Eigenschaften des Gemenges aus denen der Bestandtheile zu berechnen lehrt. Dass insbesondere die Zusammensetzung der *Entropie* aus den Theilentropien in der angegebenen Weise eine keineswegs selbstverständliche Annahme bilde, darauf hat noch kürzlich Nernst¹⁾ in einer Besprechung der Gibbs'schen Arbeiten hingewiesen. Gibbs selbst und nach seinem Vorbild Duhem²⁾ und Poincarré³⁾ haben sich bemüht, den Satz zu stützen durch Anwendung auf den experimentell studirten Fall, wo der Dampf eines festen Körpers den einen Bestandtheil des gasförmigen Gemenges bildet, C. Neumann⁴⁾ sucht in seiner Kritik der bisherigen Behandlung des Gegenstandes den Satz auf andere, directer zu prüfende, Annahmen zurückzuführen und benutzt ausserdem als selbstverständlich richtig einen Satz, auf den später noch zurückzukommen sein wird. Da nach alledem die Sachlage noch keineswegs genügend klar erscheint, so möchte ich im Folgenden eine neue Behandlung der Frage geben und mich dabei leiten lassen von dem Bestreben, von Haus aus möglichst wenig Hypothesen aufzustellen, die Rechnung möglichst allgemein zu führen. Im Grunde genommen ist man ja erst dann, wenn es sich um die unmittelbare Prüfung einer bestimmten Formel an der Erfahrung handelt, gezwungen, über die Bedeutung, die man gewissen allgemeinen Symbolen zuschreibt, sich zu äussern. Legt man *von vornherein* diese

1) W. Nernst, Naturw. Rundsch. 9. p. 93. 1894.

2) l. c.

3) H. Poincarré, Thermodynamique, Paris 1892, vgl. p. 325.

4) l. c.

Bedeutung durch gewisse Annahmen fest, so setzt man sich, meine ich, leicht der Gefahr aus, dass letztere nachträglich sich als unnöthig specialisirt und beschränkt, oder wohl gar als innerlich widerspruchsvoll ergeben.

In meinen folgenden Entwicklungen nehme ich deshalb zunächst nur an:

A) dasselbe, was die obige Gruppe A der üblichen Annahmen besagt, dass nämlich jeder Bestandtheil des Gemenges für sich betrachtet die definirenden Eigenschaften eines „vollkommenen“ Gases besitzt, und

B) dass auch ein Gemenge vollkommener Gase im selben, mathematisch formulirten Sinne wie seine Bestandtheile als vollkommenes Gas zu gelten hat.

Bezeichnet also T die Temperatur, V_i das Volumen eines einzelnen Gases, in dem sich z_i g-Molecüle desselben unter dem Druck p_i befinden, so gilt

$$(1) \quad p_i V_i = z_i R T,$$

wo R die allgemeine Gasconstante.

Die weiteren Stücke der Definition eines vollkommenen Gases — dass seine Energie unabhängig vom Volumen, und seine spezifische Wärme unabhängig von der Temperatur sei — führen bekanntlich unmittelbar dazu, die Energie darzustellen in der Form

$$(2) \quad E_i = z_i (c_i T + h_i),$$

wo c_i die spezifische Wärme bei constantem Volumen, berechnet für ein g-Molecül, und h_i eine Constante, und die Entropie ferner in der Form:

$$(3) \quad \begin{cases} S_i = z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{V_i}{z_i} + k_i \right) \\ = z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p_i} + k_i \right), \end{cases}$$

wo die k weitere unbestimmte Integrationsconstanten.

Für ein Gemenge, das etwa von drei verschiedenen Gasen z_1 , bez. z_2 und z_3 Molecüle bei der Temperatur T und dem Drucke p im Volumen V aufweist, gilt nach B) entsprechend, zunächst was die Zustandsgleichung anlangt:

$$(4) \quad p V = (z_1 + z_2 + z_3) R T,$$

und weiter wird auch dessen Energie unabhängig vom Volumen, und von der Temperatur nur in der Form einer linearen Function abhängig sein, wovon wir aber im Folgenden nicht einmal Gebrauch machen.

Sehen wir nun zu, wie weit wir mit diesen Annahmen allein bei der Behandlung der Dissociationserscheinungen in Gasen kommen.

Sind insgesamt z_0 Molecüle des zersetzbaren Gases gegeben, und erfolgt die Zersetzung derart, dass α_1 Molecüle von jenem α_2 des einen und α_3 des anderen gasförmigen Zersetzungsproductes liefern, so sind nach m maliger Zersetzung von den ursprünglichen z_0 Molecülen noch $z_1 = z_0 - \alpha_1 m$ unzersetzt vorhanden, dagegen $z_2 = \alpha_2 m$ bez. $z_3 = \alpha_3 m$ Molecüle der beiden Bestandteile neu gebildet. Soll nun dieser Zustand ein Gleichgewichtszustand sein, so muss es möglich sein, eine unendlich kleine Aenderung desselben — durch das Differential dm gekennzeichnet — nach Belieben in dem einen oder anderen Sinne hervorzurufen, wobei der Körper Wärme- und Arbeitsmengen gleicher absoluter Grösse, aber wechselnden Vorzeichens mit der Umgebung austauscht; mit anderen Worten: die denkbare Zustandsänderung dm muss eine umkehrbare sein, den Gesetzen der umkehrbaren Aenderungen gehorchen.

Bezeichnet E , S , V Energie, Entropie und Volumen des homogenen Gemenges bei der Temperatur T , dem Drucke p und dem Zersetzungsgrade m , so muss die Gleichung

$$(5) \quad \frac{\partial E}{\partial m} = T \frac{\partial S}{\partial m} - p \frac{\partial V}{\partial m}$$

bestehen, die also die zum Gleichgewicht nothwendige Beziehung zwischen m , T und p darstellt. Zur Ausnutzung dieser Gleichung wäre es erforderlich, E , S und V als Functionen von m , T und p wirklich auszudrücken.

Was zunächst V anlangt, so ist diese Aufgabe durch Gleichung (4) gelöst. Man kann diese derart auch deuten, dass das Volumen eines Gemenges bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur sich berechnet als Summe derjenigen Volumina, die die einzelnen Bestandtheile jeder für sich bei gleichem Werth von Druck und Temperatur einnehmen würden.

Es erscheint mir angemessener, das Dalton'sche Gesetz hier in dieser Form

$$(4a) \quad V = \sum_1^3 z_i \frac{R T}{p}$$

auszusprechen, wenn auch die andere Form — als Summationsgesetz der Partialdrucke

$$(4b) \quad p = \sum_1^3 z_i \frac{R T}{V}$$

— mehr praktische Bedeutung hat. Es treten dann p und T (die „Intensitätsfactoren“ der beiden Energieformen) als unabhängige Variable auf, und neben das Summationsgesetz des Volumens würde nun weiter ein eben solches für die Entropie zu setzen sein (beides „Quantitätsfactoren“ nach Helm, „Capacitätsfactoren“ nach Ostwald). Man könnte also geneigt sein, die Entropie eines Gemenges einzusetzen als Summe derjenigen Entropiewerthe, die jedem einzelnen Gase bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur zukommen würden, also nach Anleitung von Gleichung (3) zu schreiben:

$$(6) \quad S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k'_i \right).$$

Ich ziehe es aber, wie gesagt, vor, in dieser Beziehung keine specielle Annahme zu machen, sondern — allerdings in Anlehnung an vorstehende Form — die Entropie des Gemenges auszudrücken durch die Gleichung:

$$(7) \quad S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k'_i \right) + \mathfrak{S},$$

die also weiter nichts als die Definition der neu eingeführten Grösse \mathfrak{S} enthält.

Um endlich die Energie des Gemenges zu berechnen, denken wir uns seine Bestandtheile zunächst getrennt bei p und T in den Voluminibus V_1, V_2, V_3 nebeneinander vorhanden. Die Energie des Systems ist dann nach obigem:

$$(8) \quad E_0 = \sum_1^3 z_i (c_i T + h_i).$$

Werden die Gase jetzt ohne Druck- und Temperaturänderung vollständig gemischt, so tritt zunächst nach (4) keine Volumänderung, also auch keinerlei Arbeitsleistung ein.

Der Vorgang ist aber unbedingt — und das ist der wesentliche Punkt, der hervorzuheben ist — als ein *nicht umkehrbarer* anzusehen: Der begleitende Wärmeaustausch mit der Umgebung ist also nach der allgemeinen Clausius'schen Fassung des zweiten Hauptsatzes darzustellen in der Form:

$$(9) \quad Q = T \cdot \Delta S - TN,$$

wo ΔS die den Vorgang begleitende Entropieänderung, und N eine gleichfalls vom Zustand des Systems und dessen Aenderung abhängige, *wesentlich positive* Grösse, die mit T multiplicirt die durch den Vorgang für Arbeitsleistung verloren gegangene Energie bezeichnet.

Nun ist aber ΔS nichts anderes als die oben eingeführte Grösse \mathfrak{S} , und da bei dem Mangel jeglicher Arbeitsleistung Q mit ΔE zusammenfällt, so lässt sich die Energie des Gemenges schreiben:

$$(10) \quad E = \sum_1^3 z_i (c_i T + h_i) + T \cdot \mathfrak{S} - TN.$$

Führt man nunmehr die durch (7) und (10) gegebenen Werthe von S und E — zu deren *Aufstellung also keinerlei neue Hypothese in Anwendung gekommen ist* — in die Gleichgewichtsbedingung (5) ein, so ersieht man ohne weiteres, dass die Glieder mit \mathfrak{S} sich beiderseits wegheben, und die Formel sich folgendermaassen schreiben lässt:

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \sum_1^3 \alpha_i (c_i T + h_i) - T \frac{\partial N}{\partial m} \\ = \sum_1^3 \alpha_i \left(c_i \log T + R \log \frac{T}{p} + k_i \right) - \sum_1^3 \alpha_i R T, \end{array} \right.$$

wobei nur zu bemerken, dass α_1 im Gegensatz zu α_2 und α_3 mit negativem Vorzeichen in die Summen einzusetzen ist.

Führt man noch zur Abkürzung die Bezeichnungen ein:

$$(12) \quad \begin{cases} -\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \varepsilon, \\ -\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + \alpha_3 c_3 = R \cdot c_0, \\ -\alpha_1 h_1 + \alpha_2 h_2 + \alpha_3 h_3 = -R \log h_0, \\ -\alpha_1 k'_1 + \alpha_2 k'_2 + \alpha_3 k'_3 = R(\log h_0 + \varepsilon + c_0), \end{cases}$$

wo also ε und c_0 durch die Versuchsanordnung gegeben, dagegen h_0 und k_0 unbekannte Constanten sind, so geht Gleichung (11) nach Division mit RT über in:

$$(13) \quad -\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial N}{\partial m} = \log k_0 + \frac{1}{T} \log h_0 + c_0 \log T + \varepsilon \log \frac{T}{p}.$$

Es ergibt sich also, dass die Bedingung für das Dissoziationsgleichgewicht vollkommen unabhängig besteht von dem Werthe der unbekannt Grösse \mathfrak{S} , dagegen zu ihrer näheren Discussion wesentlich die Kenntniss der Grösse N erfordert, die für den oben geschilderten Mischungsvorgang als für einen nicht umkehrbaren charakteristisch ist. Wir haben N allgemein als Function von T , p und z_1 , z_2 , z_3 , also m anzusehen. Dabei würde übrigens N nur bekannt zu sein brauchen bis auf eine lineare Function von den drei z , also von m , die auch Glieder mit dem Factor $1/T$ enthalten könnte; denn durch deren Auftreten würde bei der völligen Unbestimmtheit der Constanten k_0 und h_0 die Form der Gleichung nicht geändert werden.

Um über N etwas näheres zu erfahren, bleibt nun bei dem heutigen Stande unserer Kenntniss der nicht umkehrbaren Vorgänge wohl nichts übrig, als dass man nach einem Mittel sucht, den in Rede stehenden Vorgang bei constanter Temperatur *umkehrbar* vor sich gehen zu lassen. Die Grösse $-TN$ ist dann gleich der bei dieser umkehrbaren Mischung dem System von aussen zuzuführenden Arbeit, also bekannt, wenn letztere sich unzweideutig berechnen lässt. Ein solches Mittel bietet bekanntlich die Einführung der sogenannten halbdurchlässigen Wände; mit Hülfe von drei derartigen Wänden, von denen jede für eins der Bestandtheile des Gemenges undurchlässig ist, können wir uns diese nach Belieben gemischt und wieder völlig voneinander getrennt denken. Nicht darauf kommt es an, ob wir solche, ich möchte sagen, rein geometrischen Wände auch wirklich herstellen und anwenden können, sondern lediglich darauf, ob wir die bei ihrer fingirten An-

wendung von aussen zuzuführende Arbeit zweifelsfrei berechnen können. Denn das ist die einzige Grösse, die uns für unseren Zweck interessirt. Dazu hilft nun wohl nur die neue *Annahme* (C), dass ein jedes einzelne Gas auf eine solche zu seiner Ab-sperrung dienende Wand einen Druck ausübt von gleicher Grösse, wie wenn es allein in dem ihm durch diese angewiesenen Raum W_i vorhanden sei, den Druck also:

$$(14) \quad \pi_i = z_i \frac{RT}{W_i}.$$

Ich habe diesen Satz als eine neue Annahme bezeichnet, die also zu den früheren (A und B) hinzutritt. Man könnte vielleicht versuchen, die durch Gleichung (4) ausgesprochene Annahme B aus unserer jetzigen C abzuleiten, indem man sich die unser homogenes Gemenge von drei Gasen umschliessende Wand aus den drei halbdurchlässigen Wänden etwa durch Aufeinanderlegen gebildet denkt. Indessen könnte ein solcher Gedankengang, durch den also die Annahmen B und C auf eine einzige zurückgeführt werden würden, nicht ganz einwurfsfrei erscheinen.

C. Neumann führt, wie ich schon oben andeutete, den neuen, durch (14) ausgedrückten Satz als selbstverständlich in die Rechnung ein.

Auf Grund vorstehender Ueberlegung berechnet sich nun in bekannter Weise die gesuchte Grösse N , da es sich bei der Mischung um eine Ausdehnung eines jeden Gases vom Volumen V_i auf V handelt, aus der Gleichung:

$$(15) \quad -TN = - \sum_1^3 \int_{V_i}^V z_i \frac{RT}{W_i} dW_i = -RT \sum_1^3 z_i \log \frac{V}{V_i};$$

da V und V_i sich auf gleichen Druck und gleiche Temperatur beziehen, so gilt

$$(16) \quad \frac{V_i}{V} = \frac{\alpha_i}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3} = \gamma_i$$

(Concentration der Molecülgattung i), also

$$(17) \quad -N = R \sum_1^3 z_i \log \gamma_i.$$

Damit ist N bekannt; es ergibt sich wegen $\gamma_i < 1$ thatsächlich positiv, wie es sein muss, einem *Gewinn* an äusserer Arbeit entsprechend, und stellt sich übrigens dar als eine Function der z allein, unabhängig von T und p .

Führt man es in Gleichung (13) ein, so geht diese in die bekannte, durch die Erfahrung gut bestätigte Form über:

$$(18) \quad \gamma_1^{-\alpha_1} \gamma_2^{\alpha_2} \gamma_3^{\alpha_3} = k_0 h_0^{\frac{1}{T}} T^{c_0} \left(\frac{T}{p}\right)^{\epsilon},$$

worin man meistens noch auf Grund des Additionsgesetzes der Atomwärmen $c_0 = 0$ setzt.

Nun zeigt Gleichung (17), dass der Werth von N unabhängig ist von der *Natur* der einzelnen Gase. Wir haben also wieder das Gibbs'sche Paradoxon vor uns, nur in anderer Form. Auch durch eine umkehrbare Mischung *gleichartiger* Gasmassen müssten wir äussere Arbeit gewinnen können, die ihrer Grösse nach sogar noch abhängig wäre von dem Verhältniss, in dem jene Gasmassen ihrer Molecülzahl nach stehen würden.

Bei unserer Art der Herleitung liegt aber klar auf der Hand, wodurch dieses paradoxe Ergebniss zu Stande kommt. Die Annahme selbst, auf Grund deren wir den Werth von N berechneten, wird in diesem besonderen Falle zu einem Paradoxon: wir können uns doch keine Wand denken, die von einer durchaus gleichartigen Gasmasse einen nach Belieben ausgewählten Theil durchlässt, den anderen nicht. Der Begriff „halbdurchlässige Wand“ setzt an sich schon eine gewisse endliche Verschiedenheit der zu mischenden Gasmassen voraus, und die obige Berechnungsart von N verliert also ihren Sinn, will man sie auf gleichartige Massen anwenden.

Erachtet man es aber für denkbar oder gar ausführbar, gleichartige Massen in anderer Weise etwa derart umkehrbar zu mischen und zu entmischen, dass jedes *individuell bestimmte kleinste Theilchen* nach Vollendung des Kreisprocesses sich wieder im nämlichen „Zustande“, insbesondere am nämlichen Orte, befindet, so wird es sich auch nicht leugnen lassen, dass durch einen *solchen* Mischungsvorgang, obwohl wir bei ihm rein äusserlich gar keine Veränderung wahrnehmen, ein Gewinn an äusserer Arbeit erzielt werden kann; nur muss dann

eben der Begriff „Zustand eines Systems“ weit eingehender und genauer festgesetzt und gehandhabt werden, als es sonst geschieht.

Vermöge der Gleichung

$$(19) \quad \Delta E = T \Delta S - T' N$$

ist der Werth von N nur abhängig vom Anfangs- und Endzustande des Systems, auf die sich die Grössen E , S und $E + \Delta E$, $S + \Delta S$ beziehen, unabhängig vom Wege, auf dem sich der isotherme Uebergang zwischen den beiden genau definirten Zuständen vollzieht. In der That hat denn auch bereits Boltzmann¹⁾ nachgewiesen, dass, wenn man sich die Mischung in verschiedener anderer Weise (complicirter als oben) umkehrbar vollzogen denkt, stets derselbe Werth der gewonnenen Arbeit sich ergibt. Freilich liegen allen diesen Berechnungen gerade wie der obigen gewisse Annahmen zu Grunde.

Daraus, dass N sich unabhängig von der Temperatur T' gefunden hat, lässt sich nun weiter schliessen, dass $\mathfrak{S} = N$ sein muss. Denn es ist:

$$(19) \quad \Delta E = T \Delta S - T' N,$$

also

$$(20) \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T} + \Delta S - N;$$

nun kann man sowohl an den ungemischten, als an den im selben Volumen gemischten Gasen eine Temperaturänderung umkehrbar vornehmen, und es gilt also:

$$(21) \quad \frac{\partial E_0}{\partial T} = T \frac{\partial S_0}{\partial T} - p \frac{\partial V_0}{\partial T},$$

und

$$(22) \quad \frac{\partial E}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} - p \frac{\partial V_0}{\partial T},$$

mithin

$$(23) \quad \frac{\partial \Delta E}{\partial T} = T \frac{\partial \Delta S}{\partial T},$$

$$(24) \quad \mathfrak{S} = \Delta S = N.$$

1) L. Boltzmann, Wien. Ber., Math. nat. Kl. II. 78. p. 733. 1878.

Daraus folgt weiter $\Delta E = 0$, d. h. es findet bei dem betrachteten Mischungsvorgange keinerlei Wärmeentwicklung, dementsprechend auch keine Energieänderung statt.

Endlich berechnet sich die *Entropie* der gemischten Gase nunmehr auf Grund der Gleichungen (7), (24), (17) zu:

$$(25) \quad S = \sum_1^3 z_i \left(c_i \log T + R \log \frac{R T}{p} \frac{1}{\gamma} + k_i \right).$$

$$\frac{R T}{p} \frac{1}{\gamma_i} = \frac{V}{z_i}$$

ist aber das Volumen, das ein Molecül des i . Gases einnehmen würde, wenn dies insgesamt das Volumen V des Gemisches erfüllte:

Wir finden also jetzt als *Folgerungen* aus unseren Annahmen (insbesondere C) die beiden Sätze, die man, wie eingangs erwähnt, neben dem Dalton'schen Gesetz gewöhnlich zur Grundlage der Theorie nimmt: Energie und Entropie eines Gasgemisches berechnen sich als Summen derjenigen Werthe, die jedem einzelnen Gase zukommen würden, wenn es allein bei derselben Temperatur das Volumen des Gemenges erfüllte.

Damit ist denn erklärt, warum auch bei der bisher üblichen Behandlung der Dissociationserscheinungen sich dieselbe Formel, wie wir sie ableiteten, ergibt.

In Anbetracht dessen, dass die eben wiederholten Grundlagen dieser Behandlung zu so manchem Bedenken Anlass gegeben haben, glaube ich der vorstehenden Entwicklung einige Vorzüge zusprechen zu dürfen, namentlich deswegen, weil die Annahmen, die sie macht, sich mehr an Erfahrungsthatfachen anschliessen, und dagegen die Gesetze, die für die abstracten Grössen Energie und Entropie gelten, sich als Folgerungen aus jenen ergeben.

Neben die Gleichung (18) tritt als eine zweite, der Prüfung an der Erfahrung zugängliche Beziehung diejenige, die die Grösse der *Dissociationswärme* festsetzt. Es ist ja diese, berechnet für 1 g-Molecül:

$$(26) \quad D = \frac{\partial E}{\partial m} + p \frac{\partial V}{\partial m},$$

also nach vorstehendem:

$$(27) \quad D = R c_0 T - R \log h_0 + R \epsilon T,$$

durch dieselben Constanten wie der Zersetzungsgrad — ohne k_0 — als Function der Temperatur dargestellt. Nimmt man wieder wie üblich, $c_0 = 0$ an, so ergibt sich die Dissociationswärme:

$$(28) \quad D = R \log \frac{1}{h_0} + R \epsilon T$$

nur insofern von der Temperatur abhängig, als es der bei der Dissociation zu leistenden äusseren Arbeit entspricht.

Planck¹⁾ hat die Versuche von Lemoine, Deville und Troost, sowie Meier und Crafts über die Dissociation von HJ bez. N_2O_4 und J_2 in Bezug auf ihre Uebereinstimmung mit den betreffenden speciellen Formen der allgemeinen Gleichung (18) geprüft; aus den von ihm angegebenen Constanten berechnen sich, wenn man mit genügender Genauigkeit $R = 2$ cal. und die gewöhnliche Celsiustemperatur t einführt, folgende Werthe der Dissociationswärme:

$$\left. \begin{array}{l} \text{HJ} \quad 5860 \\ \text{N}_2\text{O}_4 \quad 13900 + 2t \\ \text{J}_2 \quad 30000 + 2t \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{in g-Calorien} \\ \text{für 1 g-Molecül;} \end{array}$$

bei N_2O_4 lässt sich auf eine befriedigende Uebereinstimmung mit dem aus den Versuchen von Berthelot und Ogier folgenden Werth 13250 hinweisen. Ich führe diese Zahlen hier nur nebenbei an, weil die von Planck berechneten Constanten noch nicht in dieser Richtung verwendet worden sind, und dies doch auch zur Prüfung der ganzen Theorie einiges beitragen kann.

Zweck meiner Darlegung war es, nachzuweisen, wodurch die Bedenken, auf die man bei der näheren Verfolgung der Gibbs'schen Theorie geführt wird, zu Stande kommen. Es sollte klar hervortreten, dass man nicht, wie Gibbs selbst es thut, zu schliessen braucht, „die Unmöglichkeit einer nicht compensirten Abnahme der Entropie schein auf eine Unwahrscheinlichkeit reducirt“, mit anderen Worten: der zweite Hauptsatz schein nicht absolut richtig zu sein.

1) M. Planck, Wied. Ann. 31. p. 189. 1887.

Die paradoxen Folgerungen entstehen eben erst dann, wenn man mit Gibbs Gase sich denkt, die ihrer ganzen Natur nach nur unendlich wenig von einander verschieden sind, und so den Fall gleichartiger Gase als stetig zu erreichenden Grenzfall des allgemeinen verschiedenartiger Gase auffasst. So darf man denn im Gegentheil wohl schliessen, dass *endliche* Unterschiede der Eigenschaften im Wesen dessen, was wir *Materie* nennen, begründet sind.

Leipzig, August 1894.
