

**9. Über das sogenannte
Le Chatelier-Braunsche Prinzip;
von F. Braun.**

Von Le Chatelier¹⁾ ist 1884 ein allgemeiner Satz, welcher sich auf Zustandsänderungen von Systemen bezieht, axiomatisch ausgesprochen worden, welcher in der von Le Chatelier angenommenen Allgemeinheit nicht richtig ist; ich selber wurde unabhängig von Le Chatelier zu einem ähnlichen Satz geführt, dessen Gültigkeit ich aber enger eingrenzte und zu beweisen versuchte.²⁾ Dieser Beweis ist mangelhaft. Ich glaube, durch das Folgende den wahren Inhalt und die Grenzen des Satzes feststellen zu sollen. Damit korrigieren sich von selber unberechtigte Ausdehnungen desselben.

Ein System bestehe aus zwei Bestandteilen (Phasen; z. B. Salz und gesättigte Lösung desselben), welche im Gleichgewicht sind; dasselbe sei durch zwei Parameter x und y bestimmt. In jedem Bestandteile des Systems werde ein Parameter x um dasselbe Stück dx verändert und die beiden so geänderten Systemteile wieder zusammengebracht; das *Gleichgewicht* sei durch die *Änderungen verschoben* worden (Fälle indifferenten Gleichgewichts seien, wie auch früher, ausgeschlossen); nach dem Zusammenbringen stelle sich das Gleichgewicht von selber wieder her; bei diesem Vorgange soll das System *keine Energie mit der Umgebung austauschen* können. Diese Nebenbedingung

1) Le Chatelier, Compt. rend. 99. p. 788. 1884.

2) F. Braun, Göttinger Nachrichten 7. Sept. 1887; Ann. d. Phys. 33. p. 337. 1888.

hatte ich seinerzeit nicht eingeführt; sie ist aber für die folgende Ableitung wesentlich.

Die Sache selber ist sehr einfach; da es aber der Allgemeinheit nichts schadet, wenn ich ein spezielles Beispiel zugrunde lege, während die Voraussetzungen damit klarer zum Ausdruck kommen, so sei als System gewählt: Salz und gesättigte Lösung des Salzes. Die Parameter seien Druck p und Temperatur t .

A. Es sei der Einfachheit halber $p = 0$ gesetzt. Salz und Lösung mögen, voneinander getrennt um Δt erwärmt werden; E sei die ganze innere Energie der beiden Systemteile; dann ist dem System zugeführt worden die innere Energie

$$(a) \quad \frac{dE}{dt} \Delta t.$$

Beide Teile werden nun wieder zusammengebracht, gegen jeden Energieaustausch geschützt.

Wenn das System sich nun wieder in Gleichgewicht setzt, so wird sich eine andere Temperatur $t + \bar{\Delta t}$ einstellen und eine Salzmenge dm_1 sich ausscheiden oder auflösen. Nach Voraussetzung ist dann

$$(b) \quad \frac{\partial E}{\partial t} \bar{\Delta t} + \frac{\partial E}{\partial m_1} dm_1 = \frac{\partial E}{\partial t} \Delta t.$$

Falls $(\partial E / \partial m_1) dm_1$ positiv ist, so folgt unmittelbar $\bar{\Delta t} < \Delta t$, d. h. der um Δt willkürlich geänderte Parameter macht beim Übergang in die neue Gleichgewichtslage eine rückläufige Bewegung, wie es das in Rede stehende Prinzip postuliert. Der Bedingung, daß das System stetig veränderlich sei, welche die Grundlage der Betrachtung war, ist genügt.

Derselben Bedingung könnte aber — rein energetisch — auch genügt werden, wenn die willkürliche Änderung Δt sich noch um eine gewisse Strecke in demselben (positiven) Sinne fortsetzte und dann Halt machte; aus (b) folgt

$$\frac{\partial E}{\partial t} (\bar{\Delta t} - \Delta t) = - \frac{\partial E}{\partial m_1} dm.$$

$\partial E / \partial t$ ist positiv, $\overline{\Delta t} - \Delta t$ könnte auch positiv sein, wenn die rechte Seite positiv wäre — und über die letztere läßt sich a priori nichts aussagen.

Hier setzt eine Hilfsvorstellung ein (die vielleicht als Axiom aufzufassen ist). Der physikalische Vorgang ist offenbar folgender: Dadurch, daß beide Phasen um Δt erwärmt (und dann wieder zusammengebracht) wurden, verschob sich das Gleichgewicht, und die Einstellung in das neue Gleichgewicht bedingt wieder eine Temperaturänderung. Diese kann aber bei stetig veränderlichem System nicht wieder eine Temperaturerhöhung sein. Denn wenn der Übergang in eine neue Gleichgewichtslage erst bedingt ist durch eine von außen hervorgebrachte Temperatursteigerung, so erscheint es unnatürlich, daß die Ursache des Vorganges durch ihre Folgen wieder gesteigert werde. Ein solcher Vorgang würde ein turbulenter oder explosionsartiger sein. Das System würde (wenigstens innerhalb eines gewissen Gebietes) kein stetig veränderliches sein. Der Umsatz $(\partial E / \partial m_1) dm_1$ der inneren Energie würde endlich werden.

B. Man habe dasselbe System und ändere bei konstanter Temperatur den Druck p in beiden Phasen um $+\Delta p$; man bringe die Phasen dann wieder zusammen unter den angegebenen Bedingungen (also adiabatisch und bei konstantem Volum). Es wird jetzt, wenn analoge Bezeichnungen gelten,

$$(c) \quad \frac{\partial E}{\partial p} \Delta p = \frac{\partial E}{\partial p} \overline{\Delta p} + \frac{\partial E}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial E}{\partial t} dt.$$

Hier gelten dieselben Folgerungen; der ganze Betrag

$$\frac{\partial E}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial E}{\partial t} dt$$

muß positiv sein, sonst würde Δp zunehmen usw.

Der Satz ist anwendbar auf alle Systeme, welche so beschaffen sind, daß man (in Gedanken) die Bestandteile trennen und in jedem derselben einen Parameter allein ändern kann. Der willkürlich, aber unendlich wenig geänderte Parameter muß dann durch die Herstellung des Gleichgewichts sich rückläufig ändern; das heißt nichts anderes als: die innere Energie,

welche dem System zugeführt wurde und die Gleichgewichtsänderung verursacht, wird teilweise umgesetzt in eine zweite Energieart; erst die Vermehrung dieser zweiten um einen ganz bestimmten, gleichfalls unendlich kleinen Betrag ermöglicht den neuen Gleichgewichtszustand; und umgekehrt ist auch nur durch diese Bedingungen die stetige Veränderlichkeit des Systems ermöglicht.

Zu derartigen Systemen gehören auch z. B. ein galvanisches Element und ein damit geladener Kondensator.

Bei manchen Systemen, wie Salz und Salzlösung, lassen sich die Parameter der festen Phase (Druck und Temperatur) im positiven und negativen Sinne ändern, die der flüssigen dagegen in dieser Allgemeinheit nur, weil wir Lösungen auch im Zustande der Übersättigung kennen. In anderen Systemen, wie Eis und Wasser, festes und geschmolzenes Paraffin ist auch die Variation der Parameter der festen Phase eine beschränktere.¹⁾ Trotzdem bleibt der Satz anwendbar; man kann z. B. in beiden Phasen die Temperatur unter den Gefrierpunkt gebracht denken; die Erfahrung zeigt, daß dann (überkaltetes Wasser) beide Phasen, jede für sich, ohne Phasenumwandlung bestehen bleiben. Ebenso läßt sich immer eine dieser Bedingung genügende (positive oder negative) Druckänderung finden.

Bei einphasigen Systemen dagegen kennen wir nicht die Möglichkeit, den einen Parameter z. B. den Druck willkürlich zu ändern und erst dadurch den anderen, etwa die Temperatur, zu beeinflussen. Nur durch eine Fiktion, deren Berechtigung nicht erwiesen ist, würde man den Satz auf dieselben ausdehnen können. Andererseits widersprechen aber aus demselben Grunde die Tatsachen (auch wo es so scheinen könnte, z. B. daß eine Druckerhöhung mit einer Temperatursteigerung, die ihrerseits wieder wie erhöhter Druck wirkt, verbunden ist)

1) Allerdings läßt sich auch überhitztes Eis realisieren, indem man den Druck erhöht; und es wäre von Interesse, den zeitlichen Umsatz der durch Drucksteigerung hervorgebrachten inneren Energieänderung in molekulare zu verfolgen. Überhitztes Eis ist auch vorhanden in dem bekannten Versuch, wo ein belasteter dünner Draht sich durch einen Eisblock hindurchsägt. Hier ist die ganze Änderung der inneren Energie gleich Null.

dem Prinzip nicht. Systemen gegenüber, auf welche wir es anwenden können (da wir die Vorgänge zeitlich zu trennen vermögen und bei denen es sich auch immer tatsächlich bestätigt findet), würden wir nämlich, wenn diese Trennungsmöglichkeit fehlte, in derselben Lage sein, wie einphasigen Systemen gegenüber. Es könnte also ein allgemeiner Satz vorliegen, den wir aber nur bei gewissen Systemarten experimentell zu fassen imstande sind.

(Eingegangen 12. Mai 1910.)
