

Über den Wärmewert chemischer Vorgänge.

Von

A. Fliegner.

In einigen früheren Veröffentlichungen in dieser Vierteljahrsschrift¹⁾ habe ich versucht, chemische Vorgänge dadurch in die thermodynamischen Rechnungen einzuführen, dass ich in der ersten Hauptgleichung ein Glied $-dH$ als Änderung der chemischen Energie hinzugefügt habe. Das negative Vorzeichen galt für exothermische Prozesse, während für endothermische $+dH$ hätte stehen müssen. Da bei solchen Vorgängen kaum jemals nennenswerte strömende Bewegungen auftreten, so fallen die daher rührenden Glieder weg, und die äussere Arbeit dW geht gleich $p dv$ zu setzen. Daher nimmt die erste Hauptgleichung die Gestalt an:

$$(1) \quad dQ = dU_c + p dv - dH,$$

wie (1901, 115, Gleich. 35). Die Wärmemengen sind hier auch in mechanischen Kalorien ausgedrückt gedacht. Unter der inneren Arbeit U_c war, wie sonst in der Thermodynamik, verstanden: die angehäuften Arbeit der gesamten Molekular- und der relativen Atombewegung, sowie die potentielle Energie der gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Molekeln. U_c ist eine Funktion der Zustandsgrössen, zuzüglich einer unbestimmbaren Integrationskonstanten. Diese nahm ich damals in U_c mit enthalten an, und um das anzudeuten, habe ich hier bei U den Zeiger $_c$ hinzugefügt.

¹⁾ Jahrgang 1901, Seite 114 ff. und Jahrgang 1903, Seite 34 ff. Wo ich hier auf diese Veröffentlichungen hinweisen muss, geschieht es in der Art, dass ich in einer Klammer Jahres- und Seitenzahl und, wenn nötig, die Nummer einer Gleichung hinzufüge.

Um die unbekannte Integrationskonstante aus der Rechnung zu beseitigen, ging ich (1901, 115 und 116) von einem chemischen Vorgange bei $v = \text{const.}$ und $T = \text{const.}$ aus und nahm an, die dabei entzogene Wärmemenge sei die wahre Wärmetönung dH , weil bei einem solchen Vorgange möglichst wenig mechanische Änderungen mit auftreten. Dafür ergab sich $dU_c = 0$, so dass die Differenz der Integrationskonstanten vor und nach der chemischen Umsetzung gleich und entgegengesetzt gewesen wäre der Differenz der beiden in U_c enthaltenen Funktionen der Zustandsgrössen für die gleichen, und zwar die anfänglichen Werte von v und T .

Die bei einem derartigen Vorgange zu entziehende oder mitzuteilende Wärmemenge hängt aber, wie schon Kirchhoff nachgewiesen hat¹⁾, von der gewählten Temperatur ab. Und daher befriedigt diese Auffassung nicht recht. Denn ein chemischer Vorgang besteht im allgemeinen in einem Zerfallen ursprünglicher Molekeln in ihre Atome und einer Wiedervereinigung dieser Atome zu neuen, anders zusammengesetzten Molekeln. Beim Zerfallen der ursprünglichen Molekeln kommen die Atome schliesslich in einen gegenseitigen Abstand, der gegenüber demjenigen in ihrer mittleren Gleichgewichtslage in der Molekel so gross ist, dass er als unendlich gross angesehen werden darf. Bei der Bildung der neuen Molekeln gelangen daher die Atome umgekehrt wie aus dem Unendlichen in ihre neue mittlere Gleichgewichtslage. Die Atomkräfte müssen also überwunden werden oder Arbeit verrichten auf Entfernungen, die an der einen Grenze angenähert unendlich gross sind. Es scheint nun als das Natürlichste, anzunehmen, dass diese Kräfte nur von den gegenseitigen Abständen der Atome abhängen, dagegen nicht auch von der Temperatur. Dann müssten aber die bei einer chemischen Umsetzung auftretenden Arbeiten der Atomkräfte stets die nämliche Grösse erreichen, unabhängig von den sonstigen physikalischen Bedingungen des Vorganges, und man sollte daher erwarten, dass die wahre Wärmetönung wesentlich konstant, jedenfalls unabhängig von der Temperatur bleibt.

Zu diesem erwarteten Ergebnis kann man auch wirklich kommen, wenn man die chemischen Vorgänge auf andere Weise

¹⁾ Poggendorf, Annalen, 1858, Bd. 103, S. 203—204.

in die Wärmeleichung einführt, indem man nämlich die chemische Energie in der inneren Arbeit U_c mit inbegriffen denkt. So aufgefasst würde der chemische Zustand die analytische Gestalt der Funktion U und die Grösse der Integrationskonstanten beeinflussen. Dabei behält die erste Hauptgleichung auch für chemische Vorgänge ihre ursprüngliche einfache Gestalt

$$(2) \quad dQ = dU_c + p \, dv$$

bei, nur dass jetzt U_c die chemische Energie mit enthält, wofür dann dH wegfällt.

Hier muss U_c und dU_c noch anders ausgedrückt werden.

In einem in chemischer Umsetzung begriffenen Gemenge gehen im allgemeinen drei verschiedene Bestandteile zu unterscheiden, nämlich:

$G_a \, kg$, welche die Fähigkeit besitzen, gegenseitig in chemische Wechselwirkung zu treten, wenn die dazu nötigen Bedingungen vorhanden sind,

$G_e \, kg$, welche die chemische Änderung schon durchgemacht haben und

$G_i \, kg$ indifferente Beimengungen, die bei dem ganzen Vorgange nur ihren physikalischen Zustand ändern.

Dabei können im allgemeinen alle drei Bestandteile selbst wieder Gemenge von verschiedenen Körpern sein.

Bezeichnet jetzt U ohne Zeiger die innere Arbeit, so weit wie sie von den Zustandsgrössen T, v oder p abhängt, C die Integrationskonstante, und wird für jeden der drei Bestandteile zur Unterscheidung noch der Zeiger a, e oder i hinzugefügt, so folgt die ganze innere Arbeit des Gemenges zu:

$$(3) \quad U_c = G_a(U_a + C_a) + G_e(U_e + C_e) + G_i(U_i + C_i).$$

Um die Wärmetönung auf die Gewichtseinheit des durch den chemischen Prozess erzeugten Körpers bezogen zu erhalten, muss man annehmen, dass

$$(4) \quad G_a + G_e = 1 \, kg = \text{const.}$$

sei. Dabei wird vor dem Prozess $G_a = 1, G_e = 0$, nachher $G_a = 0, G_e = 1$. Das Gewicht G_i der indifferenten Beimengungen ist der Natur der Sache nach ebenfalls konstant, daher bleibt auch

$$(5) \quad G_a + G_e + G_i = \text{const.} \equiv G.$$

Endlich folgt noch durch Differentiation von Gleichg. (4):

$$(6) \quad dG_a + dG_e = 0.$$

Differentiiert man nun Gleichg. (3) und berücksichtigt die letzten Beziehungen, so folgt:

$$(7) \quad dU_c = d(G_a U_a + G_e U_e + G_i U_i) - (C_a - C_e) dG_e.$$

Das erste Glied auf der rechten Seite dieser Gleichung bedeutet die Änderung der inneren Arbeit des ganzen Gemenges von G kg , so weit diese Arbeit von den Zustandsgrössen T, v oder p abhängt, und es geht daher kurz zu schreiben:

$$(8) \quad d(G_a U_a + G_e U_e + G_i U_i) = d\Sigma(GU) = G dU,$$

wenn U die mittlere innere Arbeit für jedes Kilogramm des ganzen Gemenges G bezeichnet. Dass sich darin G_a und G_e in Folge eines chemischen Vorganges ändern, erscheint nebensächlich. Denn der Ausdruck und sein Zahlenwert würden ungeändert bleiben, wenn man ganz ohne chemische Umsetzungen dG_a kg von der inneren Arbeit U_a mechanisch wegnehmen und dafür das gleiche Gewicht dG_e von der inneren Arbeit U_e hinzufügen würde. In diesem Gliede kann also die Einwirkung der Atomkräfte nicht enthalten sein.

Das letzte Glied in Gleichg. (8) rührt dagegen unmittelbar von dem chemischen Vorgange mit den dG_e kg her, und es erscheint daher als das richtigste, dieses Glied als einen Ausdruck für die Änderung der chemischen Energie anzusehen. Dann würde

$$(9) \quad C_a - C_e \equiv H$$

den Wärmewert der chemischen Umsetzung für jedes Kilogramm des schliesslichen Körpers, also dessen wahre Wärmetönung bedeuten. Nach dieser Auffassung würden die Integrationskonstanten C der inneren Arbeit unmittelbar ein Mass für das abgeben, was man die chemische Energie nennt.

Wählt man dabei als Ausgangspunkt einen Zustand, in welchem sich die Atome bei unendlicher Zerstreuung in Ruhe befinden, so wäre in ihm die kinetische Energie Null, während die potentielle Energie ihren grössten möglichen Wert besitzen würde. Von diesem Ausgangspunkte aus könnte die kinetische

Energie nur wachsen; einen Anteil an die Integrationskonstante würde sie aber nicht liefern. Die potentielle Energie könnte dagegen umgekehrt nur abnehmen, und zwar kann man sich dabei den Vorgang so verlaufend denken, dass sich zunächst nur die Atome zu Molekeln vereinigen. Dann würde noch eine potentielle Energie übrig bleiben, durch welche die Molekeln aus ihrer noch bestehenden unendlichen Zerstreung in diejenigen gegenseitigen Abstände gebracht werden könnten, in denen sich die anziehenden und abstossenden Kräfte zwischen ihnen gerade das Gleichgewicht halten. Da die dabei verrichtete Arbeit mit von der Masse und Grösse der Molekeln abhängt, und da diese Stücke durch den chemischen Zustand vollständig bestimmt werden, so geht die übrig bleibende potentielle Energie der Molekeln bei unendlicher Zerstreung auch als eine chemische Eigenschaft aufzufassen und in der Integrationskonstanten C mit berücksichtigt zu denken. Dann würde die potentielle Energie in einem anderen, allgemeinen Zustande eine Funktion von nur dem spezifischen Volumen werden.

Wenn die Atome nicht die kleinsten unveränderlichen Bestandteile der Körper bilden, sondern wenn sie selbst aus noch kleineren Teilchen zusammengesetzt sind, wie man das neuerdings annimmt, so müsste man bei der letzten Betrachtung von dem Ruhezustande der kleinsten Urbestandteile bei deren unendlicher Zerstreung ausgehen. In diesem Zustande hätte der Körper die grösste überhaupt mögliche potentielle Energie. Wenn sich von einem solchen Anfangszustande aus die Urbestandteile zunächst unmittelbar oder mittelbar zu Atomen vereinigen, so nimmt die potentielle Energie um einen gewissen Betrag ab, der dann aber ungeändert bleibt, so lange sich die Atome selbst nicht ändern, und der daher bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen keine Rolle spielt. Wenn dagegen Vorgänge hergestellt werden könnten, bei denen sich die Beschaffenheit der Atome ändert, so würde das auch mit dieser Abnahme der potentiellen Energie geschehen, und der Wärmewert eines solchen Vorganges würde in der Änderung der Integrationskonstanten C der inneren Arbeit mit zum Ausdrucke kommen.

Aus diesen Erörterungen folgt, dass es für die weiteren Entwicklungen nebensächlich bleibt, ob die Atome als die kleinsten Bestandteile der Körper angesehen werden, oder nicht.

Die Auffassung, dass die chemische Energie in dem Ausdrucke für die gesamte innere Arbeit mit inbegriffen sei, entspricht übrigens durchaus der Darstellung, die Zeuner über die Verbrennung von Gasen anwendet¹⁾. Nur hebt er nicht ausdrücklich hervor, dass die Differenz der Integrationskonstanten der inneren Arbeit, und zwar nicht nur bei Gasen, sondern ganz allgemein, nichts anderes bedeutet, als den Arbeits- oder Wärmewert der Einwirkung der chemischen Kräfte bei dem chemischen Vorgange.

Setzt man jetzt die kürzeren Bezeichnungen aus Gleichg. (8) und (9) in Gleichg. (7) ein, so erhält man:

$$(10) \quad dU_c = G dU - H dG_c.$$

In der ersten Hauptgleichung, Gleichg. (2), muss man ausserdem, weil man es nicht mehr nur mit der Gewichtseinheit zu tun hat, sondern mit G *kg*, bei dQ und $p dv$ G als Faktor hinzufügen. Dann nimmt, mit Gleichg. (10), die erste Hauptgleichung die Gestalt an:

$$(11) \quad G dQ = G (dU + p dv) - H dG_c.$$

Abgesehen vom Faktor G und von der anderen Form des Gliedes für die Wärmetönung scheint diese Gleichung mit der eingangs angegebenen Gleichg. (1) wesentlich durchaus übereinzustimmen. Tatsächlich ist es aber doch eine andere Gleichung, weil hier U keine Integrationskonstanten mehr enthält. Daher geht das $\int dU$ aus den beiden Grenzzuständen und deren Zustandsgrössen ohne weiteres zahlenmässig zu berechnen, trotzdem die Grenzzustände chemisch verschiedenen Körpern angehören. Ausserdem bezeichnet H in Gleichg. (11) eine konstante Grösse, während es in Gleichg. (1) von den besonderen Umständen abhing, unter welchen die chemische Umsetzung vor sich ging.

Die hier eingeführte andere Auffassung der wahren Wärmetönung hat zur Folge, dass meine früheren Entwicklungen auch in einigen weiteren Punkten geändert werden müssen.

Hält man zunächst bei der chemischen Zustandsänderung das Volumen konstant und entzieht man gleichzeitig die wahre Wärmetönung, macht man also:

$$(12) \quad dv = 0 \text{ und } G dQ = - H dG_c,$$

¹⁾ Technische Thermodynamik, 1900, 1. Band, § 73.

so folgt aus Gleichg. (11) im Differential und nach Integration über die vollständige chemische Umsetzung des ganzen daran beteiligten Kilogrammes:

$$(12^a) \quad dU_{v',H} = 0 \quad \text{und} \quad U_{v',H} = U'_{v',H}.$$

Dabei bezieht sich v' und U' auf den Zustand vor, U auf den nach dem chemischen Vorgange, während die Zeiger rechts unten in leicht verständlicher Weise die Bedingungen andeuten, unter denen die Zustandsänderung abläuft. Die Gleichg. (12^a) würde gestatten, je nachdem man $U = f(T, v)$ oder $= f(p, v)$ auffasst, die eine der beiden Zustandsgrößen T oder p nach dem chemischen Prozess aus dem Anfangszustande zu berechnen.

Tauscht man mit der Umgebung so viel Wärme aus, dass bei

$$(13) \quad dv = 0 \quad T = T'$$

wird, so folgt der von T' abhängige Wert dieser Wärmemenge zu:

$$(13^a) \quad G Q_{v',T'} = G(U - U')_{v',T'} - H.$$

Das ist aber nicht mehr, wie ich es früher annahm, die wahre Wärmetönung.

Wenn man dagegen

$$(14) \quad p = \text{const.} = p' \quad \text{und} \quad T = T'$$

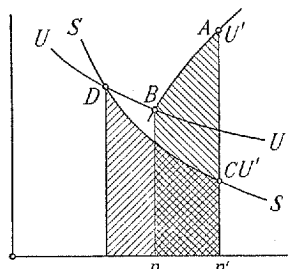
macht, so erhält man eine Wärmemenge

$$(14^a) \quad G Q_{p',T'} = G[U - U' + p'(v - v')]_{p',T'} - H,$$

einen Wert, der ebenfalls von T' abhängt, aber allgemein auch von p' .

Hat man in einem Kalorimeter oder sonst irgendwie die Wärmemengen $G Q_{v',T'}$ oder $G Q_{p',T'}$ beobachtet, so kann man aus Gleichg. (13^a) oder (14^a) die wahre Wärmetönung H berechnen. Für die häufigeren exothermischen Vorgänge, für welche allein H in diesen Gleichungen das negative Vorzeichen annimmt, muss tatsächlich Wärme entzogen werden. Fasst man daher die Q gleich als entzogene Wärmemengen auf, ändert man also ihr Vorzeichen, so erhält man für die wahre Wärmetönung:

$$(15) \quad H = G [Q_{v', T'} + (U - U')_{v', T'}] \\ = G [Q_{p', T'} + (U - U')_{p', T'} + p'(v - v')_{T'}].$$



Für eine allgemeine, endliche Zustandsänderung nach einer gegebenen Zustandskurve $p = f(v)$, s. Fig., denkt man sich, wie ich damals (1901, 116) gezeigt habe, zuerst die wahre Wärmetönung entzogen, macht also:

$$(16) \quad G Q = - H.$$

Dabei käme der Zustandspunkt vom Ausgangspunkte A mit p', v', U' z. B. nach dem Endpunkte B mit p, v, U , und es wäre durch Integration von Gleichg. (11):

$$(17) \quad G Q + H = 0 = G \left(U - U' + \int_{v'}^v p \, dv \right),$$

oder, da G wegfällt, während das Volumen bei den häufigeren exothermischen Vorgängen gewöhnlich abnimmt:

$$(18) \quad 0 = U - U' - \int_v^{v'} p \, dv.$$

U und U' gehören verschiedenen Körpern an, U' dem vor, U dem nach der chemischen Umsetzung. Um in der Gleichung lauter Grössen zu erhalten, die sich auf den chemisch geänderten Körper beziehen, muss man einen Zustand von diesem aufsuchen, in welchem seine innere Arbeit den Wert U' besitzt. Einen solchen findet man am einfachsten nach den Gleichungen (12) und (12^a), indem man den chemischen Prozess von A aus bei konstantem Volumen und unter Entziehung der wahren Wärmetönung H ablaufen lässt. Dadurch kommt der Zustandspunkt z. B. nach C , und es ist darin:

$$(19) \quad U = U'.$$

Gleichg. (18) bleibt dabei unverändert bestehen, nur gilt sie dann eigentlich für den Übergang des chemisch geänderten Körpers von C über A nach B . Es ist übrigens wesentlich der schon

damals (1901, 117. Glchg. 40) gegebene Ausdruck, allerdings mit dem Unterschiede, dass hier in C eine andere Temperatur herrscht, als in A vor dem chemischen Prozess.

Die Differenz $U - U'$ in Glchg. (18) ist nun auch gleich der äusseren Arbeit auf einer Adiabate, wenn auf dieser die innere Arbeit von U auf U' abnimmt. Daher bestimmte sich, wie ich dort nachgewiesen habe, der Punkt B so, dass man durch C die Adiabate SS des chemisch geänderten Körpers legte und die durch D und B gehende isodynamische Kurve UU aufsuchte, bei der die in der Figur entgegengesetzt schraffierten Flächen einander gleich werden.

Entzieht man nun die wahre Wärmetönung nicht, oder doch nur teilweise, oder führt man vielleicht sogar noch von aussen Wärme zu, so verläuft der Vorgang so, als wenn man es nur mit dem chemisch geänderten Körper zu tun hätte, dem man die Wärmemenge $GQ + H$ mitteilt, der aber dann seine Zustandsänderung für die innere Arbeit nicht im Punkte A beginnt, sondern in B . Für die äussere Arbeit bleibt dagegen A Ausgangspunkt. Es ginge aber auch für beide Arbeiten C als Ausgangspunkt anzunehmen.

Was die Änderung der Entropie bei einem chemischen Vorgange anbetrifft, so geht mein früherer Beweis (1903, 35 bis 37), dass sie nicht gleich dQ/T gesetzt werden dürfe, nicht mehr aufrecht zu erhalten, weil ich jetzt unter der wahren Wärmetönung etwas Anderes verstehe. Man kann aber das gleiche Ergebnis unmittelbar aus der vorigen Figur ableiten, wenn man nur ein unendlich kleines Element des ganzen Vorganges betrachtet, bei dem das Gewicht dG_e die chemische Umsetzung durchmacht. Dafür rücken die vier Punkte A, B, C und D unendlich nahe zusammen. Weil sich aber die adiabatistische und die isodynamische Kurve nach wie vor unter einem endlichen Winkel schneiden, so werden alle vorhin betrachteten Strecken und Flächen zwar unendlich klein, sie behalten aber doch je einerlei Grössenordnung bei, so dass kein Stück gegenüber den anderen verschwindet. Da nun auf AB und auf AC die gleiche Wärmemenge $GdQ = -HdG_e$ ausgetauscht wurde, so ist für beide Strecken der Verwandlungswert GdQ/T der nämliche. B liegt aber ausserhalb der Adiabate durch C , so dass die Entropie in B

grösser sein muss, als die in C . Bei exothermischen Vorgängen würde C über A, B unter die Adiabate durch C fallen; dann wäre umgekehrt die Entropie in B kleiner, als die in C . Der Unterschied bleibt zwar in beiden Fällen unendlich klein, er ist aber von der nämlichen Grössenordnung, wie der Unterschied zwischen den inneren Arbeiten U und U' in den Punkten B und C oder A . Mit der Annahme $dS = dQ/T$ wäre also auch nach dieser Auffassung die Entropie nicht mehr vom Zustande des Körpers allein abhängig, sondern auch von dem Wege, auf dem der Körper in den Zustand gelangt ist; sie ginge also überhaupt nicht weiter als Zustandsgrösse zu verwerthen.

Die wesentliche Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass der Quotient dQ/T bei chemischen Vorgängen gar kein vollständiges Differential mehr ist. Denkt man sich nämlich dQ aus Gleichg. (11) eingesetzt, so kommt zu den bei rein physikalischen Vorgängen auftretenden Zustandsgrössen p, v und T noch G_e als weitere unabhängige Veränderliche hinzu. Da diese mit der Temperatur allein in keinerlei bestimmtem Zusammenhange steht, so geht das letzte Glied HdG_e/T überhaupt nicht allgemein zu integrieren.

Weil die Änderung der Entropie nicht gleich dQ/T sein kann, glaubte ich damals (1903, 37), wie sonst

$$(20) \quad dS = \frac{dU + p dv}{T}$$

annehmen zu dürfen, nur dass die Integration für chemische Vorgänge wegen der dabei auftretenden unstetigen Temperaturänderungen nicht allgemein durchzuführen ging. Diese Annahme erscheint aber nach den jetzigen Entwicklungen ebenfalls nicht mehr zulässig, denn es ist die Veränderliche G auch in U enthalten. Ausserdem lässt sich leicht zeigen, dass Gleichg. (20) gelegentlich auf Widersprüche führt. Wenn man nämlich von einem bestimmten Ausgangspunkte aus auf verschiedenen Druckkurven immer das gleiche Gewicht dG_e die chemische Zustandsänderung durchmachen lässt und gleichzeitig immer die wahre Wärmetönung entzieht, also dafür sorgt, dass

$$(21) \quad G dQ = - H dG$$

wird, so müsste für alle diese Vorgänge nach Gleichg. (11)

$$(22) \quad dU + p \, dv = 0$$

sein, und das würde nach Gleichg. (20) ergeben:

$$(23) \quad dS = 0.$$

Danach müsste das Gemenge am Schlusse der Vorgänge immer die nämliche Entropie besitzen, und zwar die gleiche, die es vor der chemischen Umsetzung von dG_e im gemeinschaftlichen Ausgangspunkt enthalten hatte. Da ausserdem überall dasselbe dG_e angenommen wurde, so hat das Gemenge schliesslich immer dieselbe Zusammensetzung, und es müssten daher die Endpunkte aller dieser unendlich kleinen Zustandsänderungen auf derselben Adiabate des chemisch geänderten Körpers liegen. Aus dem vorigen Beweise, dass die Änderung der Entropie nicht gleich dQ/T sein kann, folgt aber, dass die Endpunkte, wie z. B. dort B und C , in Wirklichkeit nicht auf eine Adiabate fallen. Und das ist der eben angedeutete Widerspruch.

Nun geht aber noch auf anderem Wege ein allerdings negatives Ergebnis über die Änderung der Entropie bei chemischen Vorgängen herzuleiten. Bezeichnet man zu diesem Zwecke den Teil der Entropie, der von den Zustandsgrössen p , v oder T abhängt, für die Gewichtseinheit eines jeden der drei Bestandteile mit S , die Integrationskonstante mit E , und fügt man für die einzelnen Bestandteile, wie bei U , die Zeiger a , e und i hinzu, so wird die gesamte Entropie des ganzen bei der chemischen Umsetzung vorhandenen Gemenges von G kg:

$$(24) \quad GS = G_a(S_a + E_a) + G_e(S_e + E_e) + G_i(S_i + E_i).$$

Hieraus folgt durch Differentiation und unter Berücksichtigung der Gleichungen (4) bis (6):

$$(25) \quad G \, dS = d(G_a S_a + G_e S_e + G_i S_i) - (E_a - E_e) \, dG_e.$$

Dieser Ausdruck ist in gewissem Sinne ähnlich gebaut, wie die Ausdrücke für die Änderungen der freien Energie und des thermodynamischen Potentials, insofern als das letzte Glied die Integrationskonstante E der Entropie enthält. Nur war diese dort mit der Änderung der Temperatur multipliziert, während hier

dG_e als Faktor auftritt. Der Zahlenwert dieser Konstanten lässt sich nun in keiner Weise bestimmen, und daher gehen die Änderungen der freien Energie und des thermodynamischen Potentials bekanntlich gar nicht allgemein zu berechnen, sondern nur für den besonderen Fall, dass der Vorgang isothermisch abläuft. Zur Ermöglichung einer zahlenmässigen Integration der Gleich. (25) müsste dagegen der Faktor dG_e verschwinden. Das ist aber, wenigstens so lange als man ausdrücklich chemische Vorgänge verlangt, der Natur der Sache nach ausgeschlossen. Und daraus folgt, **dass der Betrag der Änderung der Entropie bei einem chemischen Vorgange überhaupt nicht zu berechnen geht.** Da wegen der Unbestimmbarkeit der Konstanten E auch deren Differenz nach ihrer Grösse und namentlich nach dem Vorzeichen vollkommen unbekannt bleibt, so kann man sogar nicht einmal entscheiden, in welchem Sinne sich die Entropie dabei ändert, ob sie wächst oder abnimmt.

Hieraus ergibt sich nun, dass meine damalige Behauptung (1903, 39, Gleich. 86): dS sei bei exothermischen Vorgängen grösser, bei endothermischen kleiner als dQ/T , nicht mehr aufrecht erhalten werden kann. Aber auch die sonst häufig vertretene Ansicht, dass ein chemischer Prozess ohne Wärme- und Arbeitsaustausch mit der Umgebung stets nur im Sinne einer Zunahme der Entropie ablaufen könne, muss jetzt als eine durchaus unbewiesene und unbeweisbare, also als eine eigentlich ganz willkürliche Annahme bezeichnet werden. Dagegen bleibt meine damalige Schlussfolgerung (1903, 46 unten), dass der Clausius'sche Satz von der Annäherung der Entropie der Welt an ein Maximum fallen gelassen werden müsse, auch jetzt unverändert gültig, nur wird sie, soweit sie sich auf chemische Vorgänge bezieht, dadurch begründet, dass sich bei solchen über den Sinn der Änderung der Entropie überhaupt nichts Bestimmtes aussagen lässt.
