Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik

von

P. Ehrenfest

Sonderabdruck aus: „Zeitschrift für physikalische Chemie". LXXVII. 2.
Leipzig, Wilhelm Engelmann. 1911.

Das Prinzip von Le Chatelier-Braun und die Reziprozitätssätze der Thermodynamik.

Von

P. Ehrenfest.

(Eingegangen am 1. 5. 11.)

Inhalt:

Die folgenden Überlegungen[1]) sind aus dem Wunsch entsprungen, ein Kriterium dafür zu finden, wie man in jedem Einzelfall das LeChatelier-Braun-Prinzip anwenden muss, um für den erwarteten Effekt das richtige und nicht das entgegengesetzte Vorzeichen zu bekommen[2]). Die so erhaltenen Resultate sind am Schluss der vorliegenden Arbeit zusammengestellt.

§ 1. **Die übliche Formulierung des Prinzips**[3]). Gewöhnlich schickt man der Formulierung des Prinzips als Illustration etwa folgendes Bei-

[1]) In russischer Sprache erschien der vorliegende Aufsatz im Herbst 1909: Journ. d. russ. physik. Ges. **41**, 347 (1909). Zur Zeit seiner Abfassung (Sommer 1909) war mir der kurz vorher erschienene Aufsatz von M. C. Raveau [Journ. de phys. **8**, 572 (1909)]: „Les lois du déplacement de l'équilibre et le principe de Le Chatelier" noch nicht bekannt. Dieser Aufsatz hat einige Berührungspunkte mit dem § 4 der vorliegenden Arbeit, aber auch nur mit ihm. — In der letzten Zeit sind über das LeCh.-Br.-Pr. noch erschienen: F. Braun: „Über das sogenannte LeCh.-Br.-Pr." Ann. d. Phys. [4] **32**, 1102 (1910). M. A. Leduc: „Application du principe de Lenz aux phénomènes qui accompagnent la charge des condensateurs. Compt. rend. **152**, 313 (1911). Alle diese Arbeiten führen nicht zur Erledigung der Frage.

[2]) Zur Beschäftigung mit dieser Frage wurde ich dadurch veranlasst, dass mich Herr V. R. Bursian (damals Student der Petersburger Universität) darauf aufmerksam machte, dass die Beispiele, die man gewöhnlich zum Beleg für das LeCh.-Br.-Pr. anführt, einander widersprechendes Verhalten zeigen.

[3]) LeChatelier, Compt. rend. **99**, 786 (1884); **104**, 679 (1887); F. Braun, Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 259 (1887); Wied. Ann. **33**, 337 (1888); W. Nernst,

spiel voraus: Ein gegebenes Quantum eines idealen Gases wird komprimiert:

I. isotherm (d. h. bei konstantem T), indem man den äussern Druck um δp steigert; dabei ergibt sich eine Volumänderung $\delta_{\mathrm{I}} v$;

II. adiabatisch (d. h. „T wird sich selbst überlassen"), indem man den äussern Druck um δp steigert; dabei ergibt sich eine Volumänderung $\delta_{\mathrm{II}} v$.

Die Absolutwerte der Änderung $\delta_{\mathrm{I}} v$ und $\delta_{\mathrm{II}} v$ genügen folgender Ungleichung:

$$|\delta_{\mathrm{II}} v| < |\delta_{\mathrm{I}} v|. \tag{1}$$

Somit zeigt der „unmittelbar beeinflusste" Parameter im zweiten Fall eine grössere Widerstandsfähigkeit der Drucksteigerung gegenüber als im ersten Fall: im zweiten Fall ist der andere Zustandsparameter (T) dem unmittelbar beeinflussten (v) gewissermassen „zu Hilfe gekommen".

Als Abstraktion aus einer Reihe konkreter Beispiele, die alle den Typus des eben beschriebenen Beispiels aufweisen, haben Le Chatelier und Braun das folgende allgemeine Prinzip aufgestellt: Es sei das stabile Gleichgewicht eines thermischen Systems durch beliebige Parameter $a, b, c\ldots$ bestimmt. Man nehme ferner an, dass keiner der Parameter ausser zweien — etwa ϱ und σ — sich ändern könne. Eine äussere Ursache (im Beispiel die Druckvermehrung δp) beeinflusse unmittelbar den Parameter ϱ (im Beispiel v). Der andere Parameter σ (im Beispiel T) wird in einem Fall festgehalten (Versuch I), im andern Fall ist er frei, „wird er sich selbst überlassen" (Versuch II).

Das Prinzip besagt dann: Im zweiten Fall ändert sich der konjugierte Parameter σ in solcher Richtung, dass dadurch die Änderung des unmittelbar beeinflussten Parameters ϱ — ihrem Absolutwert nach — kleiner ausfällt als in dem Falle, wo σ festgehalten wird.

$$|\delta_{\mathrm{II}} \varrho| < |\delta_{\mathrm{I}} \varrho| \tag{2}$$

($\delta_{\mathrm{I}} \varrho$ bei konstantem σ, $\delta_{\mathrm{II}} \varrho$ bei „sich selbst überlassenem" σ); durch die Beihilfe des Parameters σ „wächst also der Widerstand des Systems gegen eine äussere Beeinflussung".

In diesem Prinzip erkennt man natürlich eine deutliche Anlehnung an das Lenzsche Gesetz der Elektrodynamik[1]).

Theoret. Chemie 611 (1898); O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik **3**, Kap. VIII, § 11 (1905); B. Weinstein, Thermodyn. **1**, 29 (1901): „Prinzip der möglichsten Erhaltung des Zustands".

[1]) Le Chatelier beruft sich bei der Formulierung seines Prinzips darauf,

§ 2. **Nachweis der Unrichtigkeit der üblichen Formulierung an Hand von Beispielen.** Aus Gründen, welche wir erst weiter unten völlig klarlegen werden, sind sehr leicht Beispiele anzugeben, wo die Erscheinungen in striktem Gegensatz zum Le Chatelier-Braun-Prinzip verlaufen. Wir wählen das einfachste Beispiel: Es sei gegeben ein elastisches rechtwinkliges Parallelepiped. Sein Zustand ist zu jedem Zeitpunkt durch folgende Parameter bestimmt: Temperatur T, Höhe x_1, Breite x_2, Dicke x_3. Es seien x_3 und T durchaus invariabel. Eine Kraft δk strebe x_1 zu vergrössern (x_1 ist also der unmittelbar beeinflusste Parameter ϱ des Systems).

Versuch I. Der Parameter x_2 — die Breite — wird konstant gehalten. Es sei $\delta_{\mathrm{I}} x_1$ die durch δk bewirkte Höhenvergrösserung.

Versuch II. Der Parameter x_2 sei „sich selbst überlassen". In diesem Fall erzeugt δk die Verlängerung $\delta_{\mathrm{II}} x_1$.

Das Le Chatelier-Braun-Prinzip behauptet, dass:

$$| \delta_{\mathrm{II}} x_1 | < | \delta_{\mathrm{I}} x_1 | . \tag{3}$$

Tatsächlich ist gerade umgekehrt:

$$| \delta_{\mathrm{II}} x_1 | > | \delta_{\mathrm{I}} x_1 | . \tag{4}$$

Das ist aus den Elementen der Elastizitätstheorie bekannt[1]): Eine bestimmte Zugkraft erzeugt bei „sich selbst überlassener" Querdimension x_2 eine grössere Verlängerung des Prismas als bei festgehaltenem x_2. Wenn wir also die oben benutzte Terminologie auf den vorliegenden Fall anwenden, so müssen wir sagen: Der konjugierte Parameter x_2 verringert, indem er sich ändert, die „Widerstandsfähigkeit" des unmittelbar beeinflussten Parameters x_1 in direktem Widerspruch mit der Behauptung des Le Ch.-Br.-Prinzips.

Übrigens zeigt geradezu die Mehrzahl der von Le Chatelier und Braun zum Beleg ihres Prinzips angeführten Beispiele die gleiche Eigenschaft: in derjenigen Form, in welcher sich das einzelne Beispiel unmittelbar darbietet, zeigt es ein dem Prinzip direkt zuwiderlaufen-

dass G. Lippmann eine analoge Idee im Spezialgebiet der elektrischen Erscheinungen entwickelt. G. Lippmann [Princ. de la conservation de l'électric. Ann. Chim. Phys. 24 (1881)] beruft sich seinerseits auf Lenz, Akad. d. Wiss. zu Petersburg 29. XI. 1833, abgedruckt in Pogg. Ann. **31,** 483 (1834). Vgl. die fast gleichzeitige Arbeit von Ritchie, ebenda S. 203. Der letztere erhielt für alle Fälle der Induktion gerade das falsche Vorzeichen; Lenz leitet sein Prinzip rein induktiv ab, Ritchie aber deduziert seine Aussagen aus einer Art verallgemeinerten „Prinzips der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung". (Ritchie hatte seinen Fehler nicht bemerkt, nur erst Poggendorff bemerkte ihn, als er die Arbeiten von Lenz und Ritchie hintereinander zum Abdruck brachte.)

[1]) Siehe z. B. Chwolson, Lehrb. d. Physik **1,** Abt. 6.

des Verhalten, und nur mittels einer passenden Formulierung lässt sich dann das Beispiel zur Übereinstimmung mit dem Prinzip bringen. Weshalb geradezu die Mehrzahl der Beispiele dieses Verhalten zeigt, wird weiterhin (Ende von § 5) verständlich werden[1]).

§ 3. **Der von Braun gegebene Beweis des Prinzips.** Le Chatelier und auch Braun (in seinen ersten Arbeiten) haben das Prinzip formuliert und es in ihren experimentellen Untersuchungen mit sehr grossem Erfolg angewendet, ohne zu versuchen, dieses Prinzip aus tiefern Grundsätzen abzuleiten. Erst später versuchte Braun[2]) nachzuweisen, dass sein Prinzip eine unmittelbare Folge der Annahme ist, dass der betrachtete Gleichgewichtszustand ein stabiler ist.

Man darf vorweg erwarten, dass eine aufmerksame Analyse des Beweisgangs ein Licht darauf werfen muss, in welcher Art die in § 2 angeführten Beispiele mit dem Prinzip in Einklang gebracht werden können. Zur Vereinfachung der Überlegungen führt Braun vor allem folgende Fiktion ein: Im Versuch II soll sich der neue Gleichgewichtszustand nach der Einwirkung der äussern Ursache nicht sofort einstellen, sondern durch eine Reihe von zeitlich diskreten, wenn auch sehr rasch aufeinanderfolgenden Zwischenzuständen. Der unmittelbar beeinflusste Parameter ϱ ändert sich zunächst allein, d. h. bei kon-

---

[1]) Wir wollen hier noch zwei Beispiele für andere Typen der Anwendung beibringen: a) Die Dissociation des Joddampfs. Die Temperatur werde unbedingt konstant gehalten. Äusserer Einfluss: Erhöhung des äussern Drucks um δp. Unmittelbar angegriffener Parameter (ϱ): das Volumen v. Konjugierter Parameter (σ): Dissociationsgrad α. Das Le Ch.-Br.-Pr. behauptet hier also: α ändert sich in solcher Richtung, dass $|\delta v|$ kleiner ausfällt als dasjenige $|\delta' v|$, welches eintreten würde, falls man (durch irgend eine fiktive Einrichtung) den Dissociationsgrad α unverändert halten könnte; denn nach dem Prinzip soll ja die induzierte Veränderung des konjugierten Parameters α die „Widerstandsfähigkeit" des direkt angegriffenen Parameters v erhöhen. Das Prinzip fordert also, dass der Joddampf auf eine Erhöhung des äussern Drucks mit einer Erhöhung der Dissociation reagiere (bei konstant gehaltenem T!). In Wirklichkeit tritt natürlich Verminderung der Dissociation ein (van 't Hoff 1885). — b) Das Verhalten eines Zweiphasensystems. Masseneinheit Wasser: x in flüssiger, $1-x$ in dampfförmiger Phase. T unbedingt konstant gehalten. Äusserer Einfluss: Erhöhung des äussern Drucks um δp. $\varrho = v$, $\sigma = x$. Prinzip verlangt: x ändere sich so, dass $|\delta v|$ kleiner ausfällt als dasjenige $|\delta' v|$, welches eintreten würde, falls man (durch irgend eine fiktive Einrichtung) x unverändert halten könnte, denn ..... Das Prinzip fordert also, dass das System auf eine Erhöhung des äussern Drucks (bei konstant gehaltener Temperatur T!) mit weiterer Verdampfung der Flüssigkeit reagiere. In Wirklichkeit tritt natürlich das Umgekehrte ein: Kondensation. — Weiteres Material für Beispiele siehe Chwolson, Lehrb. d. Physik **3**, 476—480.

[2]) Wied. Ann. **33**, 337 (1888).

stantem Parameter σ. Dies ergibt eine erste Anwendung von $\varrho : \delta_1 \varrho$. Dann erfolgt eine entsprechende erste Änderung des Parameters $\sigma : \delta_1 \sigma$. Diese Änderung bewirkt eine zweite Änderung von $\varrho : \delta_2 \varrho$, was eine zweite Veränderung vo $\sigma : \delta_2 \sigma$ nach sich zieht usw.

Der Kern des ganzen Beweises ist dann die Behauptung, dass $\delta_2 \varrho$ stets ein dem Vorzeichen $\delta_1 \varrho$ entgegengesetztes Vorzeichen hat. Hieran knüpft sich die Argumentation: Hätte $\delta_2 \varrho$ dasselbe Vorzeichen wie $\delta_1 \varrho$, so würde die ursprüngliche Änderung $\delta_1 \varrho$ zu dem höhern Wert $\delta_1 \varrho + \delta_2 \varrho$ anwachsen. Ferner würde dann $\delta_2 \varrho$ die Änderung $\delta_3 \varrho$ wieder vom gleichen Vorzeichen wie $\delta_1 \varrho$ und $\delta_2 \varrho$ hervorrufen; „auf solche Weise würden die Änderungen der Variabeln von selbst bis zu endlichen Werten anwachsen", dies aber widerspricht der Annahme eines stabilen Gleichgewichts.

Wenn wir diese Argumentation an dem Beispiel des elastischen Prismas nachprüfen, so sehen wir sofort, dass die aufeinanderfolgenden Änderungen des unmittelbar beeinflussten Parameters x_1 ohne Verletzung der Stabilität alle das gleiche Vorzeichen haben[1]. Der von Braun angegebene Beweis des Prinzips ist nicht stichhaltig.

§ 4. **Die Notwendigkeit einer präzisen Einschränkung in der Parameterwahl.** Wenn man zunächst auf rein induktivem Wege eine neue, widerspruchsfreie Formulierung des Prinzips sucht, so fühlt man bald den Mangel einer präzisen Angabe darüber, welche von den physikalischen Grössen bei der Anwendung des Prinzips als Zustandsparameter ϱ und σ herangezogen werden dürfen. Um diese Bemerkung zu erläutern, greifen wir auf dasjenige Beispiel zurück, von dem wir in § 1 ausgegangen sind.

Thermisches System: ein ideales Gas. Konjugierte Phänomene: Ausdehnung bei Erwärmung, Abkühlung bei Dehnung. Als mögliche Parameter ϱ und σ bieten sich zunächst vier physikalische Zustandsgrössen dar: Volumen v, Temperatur T, Druck p, Entropie S. — Andere Parameter in Betracht zu ziehen, ist für unsere Zwecke nicht erforderlich. In der folgenden Tabelle sind acht Kombinationen (ϱ, σ) zusammengestellt.

---

[1]) Man kann hier folgendermassen verfahren: Zunächst Verlängerung δx bei fixiertem x_2; x_1 möge dabei Zuwachs $\delta_1 x_1 = + \varepsilon$ erfahren. Dann fixieren wir x_1 und überlassen x_2 sich selbst; hierbei verkleinert sich x_2 ein wenig: $\delta_1 x_2 = - q \varepsilon$. Fixieren wir nun wieder x_2 und überlassen x_1 sich selbst, so verlängert sich x_1 weiter um $\delta_2 x_1 = + q^2 \varepsilon$ usw. Alle aufeinanderfolgenden Änderungen $\delta_h x_1$ haben einerlei Vorzeichen. Sie bilden aber eine konvergente geometrische Progression, und man erhält infolgedessen durchaus kein Anwachsen auf endliche Werte.

Tabelle 1.

(ϱ,σ)	(v,T)	(v,S)	(p,T)	(p,S)	(T,v)	(T,p)	(S,v)	(S,p)
Vorgegebene Änderung	δp	δp	δv	δv	δS	δS	δT	δT
Versuch I	$\delta T=o$	$\delta S=o$	$\delta T=o$	$\delta S=o$	$\delta v=o$	$\delta p=o$	$\delta v=o$	$\delta p=o$
Versuch II	$\delta S=o$	$\delta T=o$	$\delta S=o$	$\delta T=o$	$\delta p=o$	$\delta v=o$	$\delta p=o$	$\delta v=o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{II} v\rvert < \lvert\delta_I v\rvert$	$\lvert\delta_{II} v\rvert > \lvert\delta_I v\rvert$	$\lvert\delta_{II} p\rvert > \lvert\delta_I p\rvert$	$\lvert\delta_{II} p\rvert < \lvert\delta_I p\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert < \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert > \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} S\rvert > \lvert\delta_I S\rvert$	$\lvert\delta_{II} S\rvert < \lvert\delta_I S\rvert$

Anmerkungen: 1. Von der Richtigkeit der resultierenden Ungleichungen überzeugt man sich unmittelbar auf Grund der bekannten Eigenschaften idealer Gase.

2. „Gegebene Veränderung". Sobald feststeht, welche der Grössen als unmittelbar beeinflusster Parameter ϱ gelten soll, ist auch klar, von was für einer „Beeinflussung" die Rede ist. Wenn ϱ z. B. p ist, so besteht die unmittelbare Beeinflussung von p darin, dass dem Volumen v die Änderung δv vorschreiben; wenn $\varrho = T$ ist, so besteht die unmittelbare Beeinflussung von T in der Zufuhr einer Wärmemenge δQ, oder, was für alle reversibeln Änderungen (und nur solche betrachten wir hier) dasselbe ist, in der Zufuhr einer Entropiemenge δS usw.

3. „σ konstant halten", „σ sich selbst überlassen". Der erste Ausdruck bedeutet ersichtlich: $\delta\sigma = 0$. Haben wir uns also nur erst darüber verabredet, welche Zustandsgrösse als „mit veränderlichem Parameter σ" gelten soll, so ist offenbar schon festgestellt, was wir als Experiment I ansehen wollen. — Der Ausdruck „σ bleibe sich selber überlassen", ist seiner Natur nach schon weit weniger bestimmt. In einigen Fällen kann man sich allerdings auf denjenigen Sinn berufen, in dem er gewöhnlich gebraucht wird, z. B. T sich selbst überlassen $=$ adiabatische Änderung: $\delta S = 0$; v sich selbst überlassen $=$ isopiestische Änderung $\delta p = 0$. In andern Fällen (z. B. $\sigma = S$, $\sigma = p$) bleibt nichts anderes übrig, als nach Analogie mit den vorhergehenden Fällen zu verfahren: S sich selbst überlassen $= \delta T = 0$; p sich selbst überlassen $= \delta v = 0$. — Jedenfalls zeigt die Willkür dieser Interpretationen, wie unbestimmt dieser Ausdruck ist, der in der Formulierung des Le Ch.-Br.-Pr. eine so wesentliche Rolle spielt.

4. Wenn wir unter ϱ zweimal denselben Parameter verstehen, dabei aber als mitveränderlichen Parameter σ einmal T, das andere Mal S oder das eine Mal v, das andere Mal p wählen, so ergibt sich eine Vertauschung des physikalischen Sinns der Versuche I und II. Dieser

Umkehrung entspricht natürlich — wie Tabelle 1 zeigt, eine Umkehrung des Ungleichheitszeichens bei den Übergängen $(v, T) \to (v, S)$; $(p, T) \to (p, S)$; $(T, v) \to (T, p)$; $(S, v) \to (S, p)$.

5. Wenn wir unter σ zweimal denselben Parameter wählen, bezüglich ϱ aber von $\varrho = v$ zu $\varrho = p$ oder von $\varrho = T$ zu $\varrho = S$ übergehen, so werden wir jedesmal die formale Umkehrung des Ungleichheitszeichens konstatieren. Betreffs des physikalischen Sinns der erhaltenen Ungleichungen ist aber zu berücksichtigen:

a) die Ungleichungen:

$$| \delta_{II} v | < | \delta_I v | \quad \text{und:} \quad | \delta_{II} p | > | \delta_I p | \tag{5}$$

bedeuten physikalisch dasselbe; dass nämlich im Versuch II die „elastische Kapazität“ — wenn man so sagen darf — kleiner ist als im Versuch I;

b) und auch die Ungleichungen:

$$| \delta_{II} T | < | \delta_I T | \quad \text{und:} \quad | \delta_{II} S | > | \delta_I S | \tag{6}$$

bedeuten physikalisch ein und dasselbe, nämlich dass im Versuch II die thermische Kapazität grösser ist als im Versuch I.

6. „Anwachsen des Widerstands.“ Die erste der Ungleichungen (5) weist dasselbe Ungleichheitszeichen auf wie die Ungleichung (α) in § 1, die zweite aber den entgegengesetzten. Dessenungeachtet ist man gezwungen, beide Ungleichungen in derselben Weise zu deuten, nämlich: dass das System im Versuch II einen grössern Widerstand zeigt als im Versuch I. Widrigenfalls hätte das Wort Widerstand überhaupt jeden physikalischen Sinn eingebüsst. Dann ist aber ersichtlich, dass die Ungleichung:

$$| \delta_{II} \varrho | < | \delta_I \varrho |,$$

die ja nach dem Le Ch.-Br.-Pr. stets gelten soll, physikalisch ein entgegengesetztes Verhalten des Systems verlangt, je nachdem, ob man $\varrho = v$ oder $\varrho = p$ gewählt hat. — Was vollends die Ungleichungen (6) betrifft, so ist hier schon ganz willkürlich, was man als gesteigerte oder verminderte Widerstandsfähigkeit ansehen will.

Rekapitulierend sieht man also: Geht man von einer Parameterwahl (ϱ, σ) zu einer andern über, so können sich umkehren:

1. der physikalische Sinn dessen, was man Versuch I und Versuch II nennen will;

2. die physikalische Deutung des resultierenden Ungleichheitszeichens im Sinne gesteigerter oder verminderter „Widerstandsfähigkeit“ im Versuch II. Wenn also eine allgemein gültige Formulierung des Le Ch.-Br.-Pr. überhaupt möglich ist, so ist sie nicht anders möglich,

als bei wohlpräzisierter Wahl des Parametersystems. Da Braun seinem Beweis eine solche Einschränkung der Parameterwahl nicht vorangestellt hatte, so war ausgeschlossen, dass sein Beweis zum Ziel führen konnte.

§ 5. **Die übliche Wahl der Parameter und ihre Beziehung zum Le Ch.-Br.-Pr.** Als Zustandsparameter für das in § 2 betrachtete elastische Prisma bieten sich wegen bequemer Messbarkeit zunächst folgende Grössen dar: T, x_1, x_2, x_3. In energetischer Hinsicht besitzen die Grössen x_1, x_2, x_3 folgende Eigentümlichkeit: Wenn — bei beliebig variierendem T — alle Grössen x konstant bleiben, so erfolgt kein Arbeitsaustausch zwischen dem gegebenen System und der Aussenwelt.

Es seien y_1, y_2, y_3 die Kräfte, mit denen das elastische Prisma (bei einem bestimmten Kompressionszustand seine Dimensionen x_1, x_2, x_3 zu vergrössern strebt. Das Parametersystem: T, y_1, y_2, y_3 würde der erenergetischen Bedingung bereits nicht mehr entsprechen: Wenn T bei konstantem y_1, y_2, y_3 variiert, so ändern sich infolgedessen die Dimensionen x_1, x_2, x_3, und das Trinzip gibt also Arbeit ab. Man kann die Grössen y_1, y_2, y_3 auch definieren als Koeffizienten bei δx_1, δx_2, δx_3 im Ausdruck für die vom System abgegebene unendlich kleine Arbeit:

$$\delta A = y_1 \delta x_1 + y_2 \delta x_2 + y_3 \delta x_3 .$$

Erfahrungsgemäss (!) kann man für jedes thermische System zur Charakterisierung seiner Gleichgewichtszustände neben T noch n solche Zustandsparameter $x_1 \ldots x_n$ wählen, welche die erwähnte energetische Eigenschaft besitzen[1]). Im folgenden wenden wir die Bezeichnung $x_1, x_2 \ldots x_n$ ausschliesslich auf Parameter dieser Beschaffenheit an. Die unendlich kleine Arbeit, welche das System leistet, wenn es aus dem Zustand $T, x_1 \ldots x_n$ in den Zustand $T + dT$, $x_1 + dx_1 \ldots x_n + dx_n$ übergeht, wird also durch die Formel ausgedrückt:

$$\delta A = \Sigma y_h dx_h ,$$

welche kein Glied von der Gestalt ΘdT enthält. Die Grössen $y_1 \ldots y_n$ sind die Verallgemeinerung der Kräfte y_1, y_2, y_3 im Falle des elastischen Prismas (und des Drucks im Fall des Gases). Man darf wohl sagen, dass in allgemeinen thermodynamischen Untersuchungen gerade das Parametersystem $T, x_1 \ldots x_n$ am häufigsten benutzt wird, in jedem Fall aber als Ausgangssystem dient.

---

[1]) Helmholtz: Die Thermodynam.-chem.Vorgänge (1882) (Ostwalds Klassiker Nr. 124 oder Gesamm. Abh. III, S. 958) im „Nachträgl. Zusatz". — H. A. Lorentz (Ges. Abh.) Über den II. H. S. § 11.

In der nachstehenden Tabelle sind die resultierenden Ungleichungen zusammengestellt für die drei typischen Kombinationen (ϱ, σ), welche bei der eben besprochenen Parameterwahl möglich sind.

Tabelle 2.

(ϱ, σ)	(x_h, T)	(T, x_k)	(x_h, x_k)
Vorgegebene Änderung	δy_h	δS	δy_h
Versuch I	$\delta T = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Versuch II	$\delta S = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{\mathrm{II}} x_h\rvert \leqq \lvert\delta_{\mathrm{I}} x_h\rvert$	$\lvert\delta_{\mathrm{II}} T\rvert \leqq \lvert\delta_{\mathrm{I}} T\rvert$	$\lvert\delta_{\mathrm{II}} x_h\rvert \geqq \lvert\delta_{\mathrm{I}} x_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Weiter unten werden wir zeigen, dass die angeführten Ungleichungen ganz allgemein bewiesen werden können. Im Augenblick kann man sich damit begnügen, sie an einzelnen Beispielen zu prüfen, z. B. am Falle eines elastischen Prismas.

2. Die dritte Ungleichung hat das entgegengesetzte Vorzeichen wie die Ungleichung (α) in § 1. Wenn wir h und k alle Werte 1 bis n durchlaufen lassen, erhalten wir $n(n-1)$ verschiedene Fälle dieser Ungleichung.

3. Die erste und zweite Ungleichung stimmen ihrem Richtungssinn nach mit Ungleichung (α) in § 1 überein. Sie repräsentieren $2n$ Fälle.

4. Über die Deutung dieser verschiedenen Ungleichungen im Sinne „vergrösserten Widerstands“ vergleiche man die Bemerkung 6 zu Tabelle 1.

Wir können also sagen, dass bei der geläufigsten Parameterwahl, nämlich der Wahl $T, x_1 \ldots x_n$, nur in $2n$ Fällen die Ungleichung (α) in § 1 erfüllt wird, während in $n(n-1)$ Fällen sich das entgegengesetzte Ungleichheitszeichen ergibt. Nur für $n = 1$ ist die Übereinstimmung stets vorhanden.

§ 6. **Das Parametersystem** $S, x_1 \ldots x_n$. Wenn wir uns die Bemerkungen zu Tabelle 1 und 2 vergegenwärtigen, so sind wir ohne weiteres imstande, uns solche Parametersysteme auszuwählen, dass schon alle resultierenden Ungleichungen ein und denselben Richtungssinn aufweisen. Zuerst wollen wir das Parametersystem $S, x_1, x_2 \ldots x_n$ betrachten. Die entsprechende Tabelle sieht so aus:

Tabelle 3.

(ϱ, σ)	(x_h, S)	(S, x_k)	(x_h, x_k)
Vorgegebene Änderung	δy_h	δT	δy_h
Versuch I	$\delta S = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Versuch II	$\delta T = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{II} x_h\rvert \geqq \lvert\delta_I x_h\rvert$	$\lvert\delta_{II} S\rvert \geqq \lvert\delta_I S\rvert$	$\lvert\delta_{II} x_h\rvert \geqq \lvert\delta_I x_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Diese drei Typen von Ungleichungen repräsentieren zusammen $2n + n(n-1)$ Fälle. Sie alle haben den entgegengesetzten Richtungssinn wie Ungleichung (α) in § 1.

2. Wenn wir auf das Beispiel des elastischen Prismas zurückgreifen [$n = 3$, $2n + n(n-1) = 12$], so können wir den physikalischen Sinn der zwölf erhaltenen Ungleichungen folgendermassen formulieren: Bei Wahl des Parametersystems $S, x_1, x_2 \ldots x_n$ entspricht dem Versuch II in sämtlichen zwölf Fällen eine **grössere** thermische, bzw. elastische Kapazität als dem Versuch I.

§ 7. **Das Parametersystem** $T, y_1, y_2 \ldots y_n$. Die resultierende Ungleichung für diese Parameterwahl findet man in der folgenden Tabelle.

Tabelle 4.

(ϱ, σ)	(y_h, T)	(T, y_k)	(y_h, y_k)
Vorgegebene Änderung	δx_h	δS	δx_h
Versuch I	$\delta T = o$	$\delta y_k = o$	$\delta y_k = o$
Versuch II	$\delta S = o$	$\delta x_k = o$	$\delta x_k = o$
Resultierende Ungleichung	$\lvert\delta_{II} y_h\rvert \geqq \lvert\delta_I y_h\rvert$	$\lvert\delta_{II} T\rvert \geqq \lvert\delta_I T\rvert$	$\lvert\delta_{II} y_h\rvert \geqq \lvert\delta_I y_h\rvert$

Bemerkungen: 1. Alle Ungleichungen haben gerade so wie in Tabelle 3 alle das entgegengesetzte Zeichen wie Ungleichung (α) in § 1.

2. Wenn wir auf das Beispiel des elastischen Prismas zurückgreifen, so können wir den physikalischen Inhalt der resultierenden zwölf Ungleichungen so formulieren: Bei Wahl des Parametersystems $T, y_1 \ldots y_n$ entspricht dem Versuch II in allen zwölf Fällen eine **kleinere** thermische, bzw. elastische Kapazität als im Versuch I.

Der scheinbare Gegensatz zwischen diesem Resultat und dem Resultat von § 6 verschwindet, wenn man beachtet, dass beim Übergang von $S, x_1 \ldots x_n$ zu $T, y_1 \ldots y_n$ die Versuche I zu Versuchen II und die Versuche II zu Versuchen I werden.

§ 8. **Heranziehung des Begriffs Intensitäts- und Quantitätsparameter.** Die Resultate der letzten drei Paragraphen lassen sich leichter zusammenfassen mit Hilfe der Mach-Helm-Ostwaldschen Unterscheidung zwischen „Intensitäts"- und „Quantitäts"parameter[1]). Eine mich völlig befriedigende Definition dieser Begriffe habe ich weder in der Literatur finden können, noch auch selber zustande gebracht. Wir dürfen uns deshalb vielleicht darauf beschränken, in der üblichen Weise diese Begriffe durch Beispiele zu charakterisieren. Als Intensitätsparameter gelten Druck, elastische Kräfte (stress), die Kapillaritätskonstante, Potential eines Konduktors, elektromotorische Kraft eines Elements, osmotischer Druck. — Als entsprechende Quantitätsparameter gelten: Volumen, Deformation (strain), Oberfläche, Elektrizitätsmenge, zeitliches Integral des Stroms, Konzentration.

Soweit die Begriffe Intensitäts- und Quantitätsparameter durch diese Beispiele überhaupt definiert sind, kann man auch die in § 5 erwähnten Parameter $x_1 \ldots x_n$ und $y_1 \ldots y_n$ — die erstern zu den Quantitäts-, die letztern zu den Intensitätsparametern zählen. Ausserdem gehört natürlich T zu den Intensitäten, S zu den Quantitäten. Auf diese Weise lassen sich die drei bisher betrachteten Parametersysteme folgendermassen kennzeichnen:

$S,\ x_1 \ldots x_n$ reines Quantitätssystem,
$T,\ y_1 \ldots y_n$ reines Intensitätssystem,
$T,\ x_1 \ldots x_n$ gemischtes System.

Bei den beiden reinen Systemen hatten die resultierenden Ungleichungen immer einen und denselben Richtungssinn. Beim gemischten Parametersystem ergaben die Kombinationen (T, x_k) und (x_h, T) einen Richtungssinn und die Kombinationen (x_h, x_k) den entgegengesetzten.

§ 9. **Systematische Analyse des Le Chatelier-Braun-Prinzips auf Grund der thermodynamischen Reziprozitätssätze.** Während wir bis hierher induktiv verfuhren, wollen wir jetzt die gewonnenen Aussagen auf Grund der beiden Hauptsätze der Thermodynamik beweisen und verallgemeinern. Unser Weg führt uns da zunächst zu den Reziprozitätssätzen der Thermodynamik[2]).

---

[1]) G. Helm, Energetik, Leipzig 1898, S. 266.

[2]) Siehe z. B. Enzykl. d. math. Wissensch. V. 3. Bryan, Thermodynamik.

Es sei:

$$\delta A = \sum_1^n y_h \delta x_h \tag{7}$$

die Arbeit, welche das thermische System bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung leistet und δQ die Wärmemenge, welche es dabei aufnimmt. Wenn U die Energie, S die Entropie des Systems ist, so ist:

$$\text{(I. Hauptsatz)} \quad \delta U = \delta Q - \delta A, \tag{8}$$

$$\text{(II. Hauptsatz)} \quad \delta Q = T \delta S. \tag{9}$$

Also aus (7), (8), (9):

$$\delta U = T \delta S - \sum_1^n y_h \delta x_h. \tag{10}$$

Die erwähnten Reziprozitätssätze werden aus der Forderung abgeleitet, dass δU ein vollständiges Differential sei:

$$\frac{\partial T}{\partial x_h} = - \frac{\partial y_h}{\partial S}; \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_k} = \frac{\partial y_k}{\partial x_h}. \tag{11}$$

Mit Rücksicht auf das Folgende fügen wir gleich die Ungleichungen:

$$\frac{\partial T}{\partial S} \geqq 0, \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_h} \geqq 0 \tag{12}$$

hinzu, die man erhält[1]), wenn man die Forderung stellt, dass das betrachtete Gleichgewicht nicht labil (also stabil oder wenigstens indifferent sei). Die Beziehungen (11), (12) bekommen ein viel übersichtlicheres Aussehen, wenn man setzt[2]):

$$x_0 = - S, \tag{13}$$

$$y_0 = + T. \tag{14}$$

Dann schreiben sich (10), (11), (12) folgendermassen:

$$\begin{array}{l} \text{Parameter:} \\ x_0, x_1 \ldots x_n \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \delta U = - \sum_0^n y_h \delta x_h, & \text{(A)} \\ \dfrac{\partial y_h}{\partial x_k} = \dfrac{\partial y_k}{\partial x_h}, & \text{(B)} \\ \dfrac{\partial y_h}{\partial x_h} \leqq 0. & \text{(C)} \end{array} \right.$$

---

[1]) Die erste Ungleichung besagt, dass die Temperatur jedenfalls nicht sinkt, wenn man bei konstant gehaltenem x'_s dem Körper Wärme zuführt. Die zweite Ungleichung besagt, dass die Kraft y, welche x zu vergrössern strebt, bei Vergrösserung des x abnimmt oder höchstens konstant bleibt.

[2]) Die allgemein akzeptierte Methode, die dem Körper zugeführte Wärme und abgenommene Arbeit als positiv zu rechnen, ist inkonsequent und erklärt sich historisch wohl nur aus dem maschinen-technischen Ursprung der Thermodynamik. Die Festsetzungen (13), (14) kompensieren diese Inkonsequenz und lassen zugleich hervortreten, dass die Entropie Quantität, die Temperatur Intensität ist.

Es ist dann leicht, zu andern Parametern überzugehen. Zunächst zu den Parametern: $y_0 (= T)$, $y_1 \dots y_n$:

$$\text{Parameter: } y_0, y_1 \cdots y_n \left\{ \begin{array}{ll} \delta\left(U + \sum_0^n y_h x_h\right) = \sum_0^n x_h \, \delta y_h, & (\mathrm{A}')[1] \\ \frac{\partial x_h}{\partial y_k} = \frac{\partial x_k}{\partial y_h}, & (\mathrm{B}') \\ \frac{\partial x_h}{\partial y_h} \leqq 0. & (\mathrm{C}') \end{array} \right.$$

Wir wollen schliesslich auch noch den allgemeinsten Fall eines gemischten Systems betrachten: Den Fall, wo als Parameter irgend welche t der Grössen y und diejenigen $(n + 1 - t)$-Grössen x genommen werden, für welche die restierenden y'_s Koeffizienten im Ausdruck δA sind. Die erstern dieser Grössen wollen wir mit $\eta_1, \eta_2 \dots \eta_t$, die letztern mit $x_{t+1}, \dots x_{n+1}$ bezeichnen, wobei die Indices eine ganz andere Bedeutung haben mögen als in den früher betrachteten Fällen. Wir erhalten dann:

$$\text{Parameter: } \begin{array}{l} \eta_1, \dots \eta_t \\ x_{t+1}, \dots x_{n+1} \end{array} \left\{ \begin{array}{ll} \delta A = \sum \eta_r \, \delta \xi_r + \sum y_h \, \delta x_h, & (4'') \\ \delta\left(U + \sum \eta_r \xi_r\right) = \sum \xi_r \, \delta \eta_r - \sum y_h \, \delta x_h, & (\mathrm{A}'') \\ \frac{\partial \xi_r}{\partial \eta_s} = \frac{\partial \xi_s}{\partial \eta_r}, \quad \frac{\partial \xi_r}{\partial x_h} = -\frac{\partial y_h}{\partial \eta_r}, \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_k} = \frac{\partial y_k}{\partial x_h}, & (\mathrm{B}'') \\ \frac{\partial \xi_r}{\partial \eta_r} \leqq 0; \quad \frac{\partial y_h}{\partial x_h} \leqq 0, & (\mathrm{C}'') \end{array} \right.$$

hierbei läuft r von 1 bis t, h von $t + 1$ bis $n + 1$.

Bemerkungen: 1. Je nach der Wahl der Parameter lösten als thermodynamisches Potential folgende Funktionen einander ab:

$$U, \quad U + \sum_0^n y_h x_h, \quad U + \sum_1^t \eta_r \xi_r.$$

Die Reziprozitätssätze (B), (B'), (B'') sind die hinreichenden und notwendigen Bedingungen für ihre Existenz.

2. Es ist beachtenswert, dass in der mittlern der Gleichungen (B'') die rechte und linke Seite entgegengesetztes Vorzeichen aufweisen.

§ 10. **Fortsetzung.** Mit Hilfe der Bezeichnungsweise (13), (14) lässt sich die ganze Tabelle 3 auf ihre letzte Kolumne reduzieren, nur

---

[1]) Der Übergang von (A) zu (A') und weiter zu (A'') ist jene selbe (Legendresche) Berührungstransformation, durch welche man in der Mechanik von den Lagrangeschen zu den Hamiltonschen Gleichungen übergeht.

dass h von 0 bis $n+1$ laufen muss. Dabei gewinnen die resultierenden Ungleichungen der Tabelle 3 ein einheitliches Aussehen, nämlich:

$$|\delta_{\mathrm{II}} x_h| \geqq |\delta_{\mathrm{I}} x_h|. \quad (h = 0, 1 \ldots u) \quad [x_h, x_k]$$

Ganz analog lassen sich die Ungleichungen der Tabelle 4 einheitlich darstellen in der Form:

$$|\delta_{\mathrm{II}} y_h| \geqq |\delta_{\mathrm{I}} y_h|. \quad (h = 0, 1 \ldots u) \quad [y_h, y_k]$$

In dieser Formulierung wollen wir die in den Tabellen angegebenen Ungleichungen aus den Beziehungen (A), (B), bzw. (A′), (B′) ableiten.

Parameter $x_0, x_1 \ldots x_n$.

Es sei zur Abkürzung gesetzt:

$$\frac{\partial y_h}{\partial x_k} = p_{hk}, \tag{15}$$

dann ist:

Für Versuch I: $\delta y_h = p_{hh}\, \delta_{\mathrm{I}} x_h.$ (16)

Für Versuch II: $\left\{ \begin{aligned} \delta y_h &= p_{hh}\, \delta_{\mathrm{II}} x_h + p_{hk}\, \delta_{\mathrm{II}} x_k, & (17) \\ 0 &= p_{kh}\, \delta_{\mathrm{II}} x_h + p_{kk}\, \delta_{\mathrm{II}} x_k. & (18) \end{aligned} \right.$

Hierbei ist in (16) und (17) δy_h die „vorgegebene Änderung“, und Gleichung (18) formuliert die Forderung, dass im Versuch II $\delta y_k = 0$ sein soll (d. h. x_k „sich selbst überlassen“ sei).

Aus (16), (17), (18) erhalten wir durch Elimination von δy_h und $\delta_{\mathrm{II}} x_k$ folgende Beziehungen zwischen $\delta_{\mathrm{I}} x_h$ und $\delta_{\mathrm{II}} x_h$:

$$\delta_{\mathrm{II}} x_h \cdot (p_{hh} p_{kk} - p_{kh} p_{hk}) = p_{hh} p_{kk} \cdot \delta_{\mathrm{I}} x_h. \tag{19}$$

Mit Benutzung von (B) und (C):

$$p_{hh} p_{kk} \geqq 0, \tag{20}$$

$$p_{kh} p_{hk} = p_{hk}^2 = p_{kh}^2 \geqq 0. \tag{21}$$

Es folgt daraus weiter, dass:

$$|p_{hh} p_{kk} - p_{kh} p_{kh}| \leqq |p_{hh} p_{kk}|. \tag{22}$$

Wenn wir auf beiden Seiten der Gleichung (19) den Absolutwert nehmen, so folgt aus ihr, bei Berücksichtigung der Beziehung (22), die Gültigkeit der Ungleichung $[x_h, x_k]$.

Parameter $y_0, y_1 \ldots y_n$.

Ganz analog hat man hier bei Verwendung der Abkürzung:

$$\frac{\partial x_h}{\partial y_k} = q_{hk}. \tag{15'}$$

Für Versuch I: $\delta x_h = q_{hh} \delta_{\mathrm{I}} y_h$. (16′)

Für Versuch II: $\begin{cases} \delta x_h = q_{hh} \delta_{\mathrm{II}} y_h + q_{hk} \delta_{\mathrm{II}} y_k, & (17') \\ 0 = q_{kh} \delta_{\mathrm{II}} y_h + q_{kk} \delta_{\mathrm{II}} y_k, & (18') \end{cases}$

$$\delta_{\mathrm{II}} y_h \cdot (q_{hh} q_{kk} - q_{kh} q_{hk}) = \delta_{\mathrm{I}} y_h \cdot q_{hh} q_{kk}. \qquad (19')$$

Aus (A′), (B′):

$$q_{hh} q_{kk} \geqq 0, \qquad (20')$$

$$q_{kh} q_{hk} = q_{hk}^2 = q_{kh}^2 \geqq 0, \qquad (21')$$

und somit:

$$|q_{hh} q_{kk} - q_{hk} q_{kh}| \leqq |q_{hh} q_{kk}|. \qquad (22')$$

Nehmen wir in Gleichung (19) Absolutwerte beider Seiten und berücksichiigen (22′), so bestätigen wir die Ungleichungen $[y_h, y_k]$.

Parameter $\eta_1 \ldots \eta_t, x_{t+1} \ldots x_{n+1}$.

Hier sind vier Kombinationen für (ϱ, σ) möglich: $[\eta_r, \eta_s]$, $[\eta_r, x_k]$, $[x_h, \eta_s]$, $[x_h, x_k]$. Indem wir hier genau ebenso verfahren wie in den beiden andern Fällen, gewinnen wir leicht aus (A″) und (B″) die gesuchten Ungleichungen. Nur kommt hier der Umstand in Betracht, dass in der mittlern der Ungleichungen (B″) die rechte und linke Seite entgegengesetztes Vorzeichen besitzen. Auf diese Weise gewinnt man für die vier typischen Fälle folgende Ungleichungen:

$$|\delta_{\mathrm{II}} \eta_r| \geqq |\delta_{\mathrm{I}} \eta_r|, \qquad [\eta_r, \eta_s],$$
$$|\delta_{\mathrm{II}} \eta_r| \leqq |\delta_{\mathrm{I}} \eta_r|, \qquad [\eta_r, x_k],$$
$$|\delta_{\mathrm{II}} x_h| \leqq |\delta_{\mathrm{I}} x_h|, \qquad [x_h, \eta_r],$$
$$|\delta_{\mathrm{II}} x_h| \geqq |\delta_{\mathrm{I}} x_h|, \qquad [x_h, x_k].$$

Die Ungleichungen, die zu einem der „gemischten" Typen (y, x), (x, y) gehören, haben das gleiche Zeichen wie die Ungleichung (α) in § 1.

Die Ungleichungen aber, die zu einem der „reinen" Typen (y, y), (x, x) gehören, haben ein der Ungleichung (α) in § 1 entgegengesetztes Zeichen.

Im Falle (y, y) und im Falle (x, y) zeigt der direkt angegriffene Parameter im Versuch II eine erhöhte Widerstandsfähigkeit in den Fällen (y, x), (x, x) eine verminderte Widerstandsfähigkeit (vgl. die Bemerkungen zu Tabelle 2).

§ 11. **Bemerkungen über die praktische Anwendung des Prinzips einerseits und seine Formulierung im Unterricht anderseits.** Den Resultaten, zu denen wir in den §§ 2—5 gelangt sind, scheint die wohl unbestrittene Tatsache zu widersprechen, dass das Le Chatelier-

Braun-Prinzip sich für die Untersuchung von Reziprozitätseffekten so ausserordentlich oft als guter Führer bewährt hat: da die Richtung der resultierenden Ungleichung von der zufälligen Wahl des (ϱ, σ)-Typus abhängt und schon im geläufigsten Parametersystem $(T, x_1 \ldots x_n)$ beide Richtungen der Ungleichungen vorkommen, so müsste man doch erwarten, dass man bei praktischen Anwendungen des Prinzips häufig das unrichtige Vorzeichen erhält.

Eine aufmerksame Beobachtung gibt uns die Lösung dieses scheinbaren Paradoxons: In den Fällen praktischer Anwendung benutzt niemand das Prinzip in seiner abstrakten Form, sondern lässt sich von ihm nur zu einer bestimmten Art von Vergleichen leiten. Neue Fälle löst man nach Analogie mit alten und gut bekannten. Dabei stellt man instinktiv dem Typus (ϱ, σ) im neu zu untersuchenden Fall den analogen Typus (ϱ, σ) eines bereits bekannten Falles gegenüber, z. B. dem Typus (T, x) den gleichen Typus (T, x). Wegen des anschaulichen Gegensatzes der y und x vergreift man sich hier niemals. Auf diese Weise erhalten wir für die resultierende Ungleichung des neuen Falls unfehlbar den richtigen Richtungssinn und bemerken gar nicht, dass er beim Übergang von einem Typus (ϱ, σ) zu einem andern wechselt, d. h. dass im Versuch II sowohl der alte als der neue Fall einmal erhöhte „Widerstandsfähigkeit", das andere Mal eine „Anpassungsfähigkeit" zeigt, und dass also beide Arten des Verhaltens nicht so ohne weiteres unter eine gemeinsame abstrakte Formulierung zu bringen sind.

Ganz anders steht die Sache, wenn gerade die abstrakte Formulierung im Vordergrunde des Interesses steht, wie z. B. bei der theoretischen Behandlung des Prinzips in einem Lehrbuch oder in der Vorlesung: hier kommt gleich zum Vorschein, dass keine der bekannten Formulierungen des Prinzips so recht klappen will. Weder der Hinweis auf das Prinzip der Aktion und Reaktion (Nernst), noch auf die Plausibilität eines „Prinzips der möglichsten Erhaltung des Zustands" (Weinstein) noch auf das in der Natur allgemein beobachtbare „Akkommodationsvermögen" (Chwolson) führt zum Ziel.

Ist es aber überhaupt notwendig, sich um eine einwandfreie Formulierung dieses Prinzips zu bemühen? Jedenfalls lässt sie sich nur durch eine grosse Komplikation erreichen, indem man vor allem Intensitäts- und Quantitätsparameter trennt[1]). Wenn man sich aber schon

[1]) Man würde da vor allem konsequent nur (y, y)- oder (x, x)-Typen zulassen. Da aber x_0 (die negativ genommene Entropie) kaum als Zustandsparameter gewählt werden wird, sondern in der Regel $y_0 (= T)$, so würde sich dann schon empfehlen,

dazu entschliesst, so kann man lieber gleich die Reziprozitätssätze selber einführen[1]), die ja doch quantitativ das ausdrücken, was das Le Ch.-Br.-Pr. bestenfalls nur qualitativ beschreibt.

Vielleicht aber liegt die Bedeutung dieses Prinzips als Führer für experimentelle Untersuchungen reziproker Effekte und für die entsprechende Trainierung unserer Phantasie zum Teile wenigstens gerade in seiner dehnbaren Formulierung: so nötigt es uns, zum konkreten und deshalb fruchtbaren Vergleich jedes neuen Falls mit einem passend gewählten alten Fall unsere Zuflucht zu nehmen, was bei einer einwandsfreien Formulierung des Prinzips nicht geschehen würde. Der richtige Kern des Prinzips liegt darin, dass jeder neue (ϱ, σ)-Fall sich wirklich immer wie der alte (ϱ, σ)-Fall vom gleichen Typus verhalten muss. Das Le Chatelier-Braun-Prinzip ist eben lange keine schablonenmässig anzuwendende Regel, sondern lässt uns in jedem Fall noch eines zum Entdecken übrig: das richtige Zeichen der Ungleichung!

Anhang.

1. Die für die Thermodynamik so fundamentale Unterscheidung zwischen Intensitäts- und Quantitätsparametern y_h, bzw. x_h bedürfte einer axiomatischen Bearbeitung; etwa in der Art, wie sie kürzlich C. Caratheodory[2]) für andere Begriffsbildungen der Thermodynamik geliefert hat.

2. Die in § 9 und § 10 entwickelten Rechnungen lassen sich unmittelbar auf die Elektrodynamik quasistationärer Ströme über-

konsequent den (y, y)-Typus als (ϱ, σ) zugrunde zu legen. Man käme so zu folgender Formulierung: Es sei ein stabiles oder indifferentes Gleichgewicht eines thermischen Systems durch die Werte der $(n+1)$-Intensitätsparameter y_0 $(= T)$, $y_1 \cdots y_n$ festgelegt. Alle y mit Ausnahme von y_h und y_k mögen unbedingt konstant gehalten werden. Es werde der zur Intensität y_h gehörigen Quantität x_h eine bestimmte Änderung δx_h erteilt. y_h ist dann die direkt angegriffene Intensität. Die Intensität y_k werde dabei das eine Mal festgehalten (Experiment I: $\delta y_k = 0$), das andere Mal „sich selbst überlassen" (Experiment II: $\delta x_k = 0$) Das Prinzip besagt dann, dass ausnahmslos gilt:

$$|\delta_{II} y_h| \geqq |\delta_I y_h|.$$

Physikalischer Sinn dieser Ungleichung: Erhöhte Widerstandsfähigkeit des $h$ten Freiheitsgrades im Experiment II. — Ich führe diese Formulierung nur an, um zu zeigen, wie kompliziert sie ausfällt.

[1]) Man beachte, eine wie einfache Gestalt sie bei Einführung der Bezeichnungsweise (13), (14) annehmen; vgl. (B) mit (11).

[2]) Math. Ann. 67, 355—386 (1909). „Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik".

tragen. Hierbei tritt an die Stelle von u die elektromagnetische Energie; die Stromstärken i_h sind als Intensitäten y_h zu behandeln, während die Rolle der x_h von den entsprechenden „elektrokinetischen Momenten" s_h übernommen wird. Man gelangte so zu einer Analyse der Lenzschen Regel. — Ganz ebenso kann man zu den Reziprozitätssätzen übergehen, die Helmholtz für die zyklischen Systeme abgebildet hat[1]).

3. Alle diese Entwicklungen beruhen auf der Existenz entsprechender Potentialfunktionen. Nun scheint es aber auch Reziprozitätseffekte zu geben, die wesentlich an irreversible Prozesse geknüpft sind (vgl. einige Beispiele dazu in den C. R. Noten von Le Chatelier). Sie dürften schwerlich durch die Existenz von entsprechenden Potentialfunktionen bedingt sein. Ich möchte deshalb hervorheben, dass unsere Untersuchungsmethode nicht ohne weiteres imstande wäre, derartige Reziprozitätseffekte zu klassifizieren und zu begründen.

[1]) Helmholtz, „Die physikalische Bedeutung des Prinzips der kleinsten Wirkung", § 4 in ges. Abh. III, p. 231. Hertz, Mechanik, § 568 u. folg. (enthält einige Versehen). J. J. Thomson, Anwendung der Dynamik auf Physik u. Chemie, p. 98 u. folg.

Petersburg, den 8./21. April 1911.