Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0094

LOG Titel: 26. Gleichgewicht chemischer Systeme

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

peratur nebeneinander möglich sind, dass die vier Potentiale $\mathfrak{F}'_p$, $\mathfrak{F}''_p$, $\mathfrak{F}'''_p$, $\mathfrak{F}^{IV}_p$ durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}^{IV}_p.$$

Da aber diese dreifache Gleichung nur zwei Variable p und T enthält, so ist es im allgemeinen unmöglich, ihr zu genügen und wir schliessen, dass im allgemeinen nicht mehr wie drei Phasen desselben Stoffes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur koexistieren können.

Allgemein erkennen wir, solange wir es mit einem einzelnen Stoff zu thun haben: 1) Es können drei Phasen in einem oder mehreren Punkten der (p, T) -Ebene zusammen bestehen. 2) Zwei Phasen können längs einer oder mehrerer Linien der (p, T) -Ebene nebeneinander bestehen. 3) In allen übrigen Punkten der (p, T) -Ebene ist nur eine Phase im Gleichgewicht und zwar im stabilen Gleichgewicht nur in den Punkten gewisser Flächenräume, welche durch die unter 2) genannten Kurven begrenzt werden.

Im ersten Falle heisst das System *invariant*, da weder sein Druck noch seine Temperatur variiert werden können, ohne dass sich die Phasenzahl verringert. Im zweiten Falle nennt man das System *univariant*, da entweder p oder T geändert werden können, wenn nur die andere dieser beiden Variablen entsprechend so geändert wird, dass der Punkt (p, T) auf der vorgenannten Kurve verbleibt. Im dritten Falle spricht man von einem *bivarianten* System, da sowohl p wie T unabhängig von einander variiert werden dürfen, vorausgesetzt, dass der Punkt p, T nicht die Grenzen desjenigen Gebietes verlässt, in dem sich die betrachtete Phase im stabilen Gleichgewicht befindet.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf den Fall, wo eine Reihe von Stoffen an die Stelle des bisher betrachteten einzelnen Stoffes tritt, bildet die *Phasentheorie* von Gibbs, zu der wir nun übergehen.

26. Gleichgewicht chemischer Systeme⁸²⁾. Unser System sei aus den Massen $m_a, m_b, \dots, m_k$ von k verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, die wir $A, B, \dots, K$ nennen mögen, und stehe unter dem gleichmässigen Drucke p ; die gemeinsame Temperatur des Systems sei T . Wir setzen das System zunächst als homogene Mischung der k Stoffe voraus. Die gesamte Energie U hängt jetzt nicht nur von dem Gesamtvolumen V und der Entropie S ab, sondern auch von den Massen $m_a, m_b, \dots, m_k$. Man füge die Menge dm_k des Stoffes K hinzu und nenne den Zuwachs der gesamten Energie bei gleich blei-

82) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1876—1878), p. 108, 343.

bender Grösse des Gesamtvolumens und der Entropie $\mu_k dm_k$; dann wird μ_k von Gibbs als *das Potential des Stoffes K* innerhalb des betrachteten chemischen Systems bezeichnet. Das Differential des Energieausdrucks wird nach dieser Einführung:

$$(144) \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial m} = \mu.$$

Betrachtet man verschiedene Systeme derselben Zusammensetzung, bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichen Verhältnissen der verschiedenen Bestandteile, so werden die Grössen $U, S, V, m_a, \dots, m_k$ sämtlich der Gesamtmasse des betr. Systems proportional sein; es wird daher U eine homogene Funktion ersten Grades von $S, V, m_a, \dots, m_k$ sein und nach dem Euler'schen Theorem über homogene Funktionen erhält man⁸³⁾:

$$(145) \quad U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum m_k \frac{\partial U}{\partial m_k} = ST - pV + \sum m \mu.$$

Nach der Definition des thermodynamischen Potentials bei gegebenem Druck folgt für letzteres unmittelbar der einfache Ausdruck:

$$(146) \quad \mathfrak{F}_p = U - TS + pV = \sum m \mu.$$

Spezialisieren wir dies für den Fall eines einfachen Systems ($k = 1$), so ergibt sich einfach $\mathfrak{F}_p = m\mu$, $\mathfrak{F}_p = \mu$. Die Gibbs'schen Potentiale μ erweisen sich also als Verallgemeinerungen des für die Masseneinheit eines chemisch einheitlichen Systems berechneten Potentials bei gegebenem Druck. Im allgemeinen Falle sind die Potentiale μ Funktionen der Temperatur, des Druckes und der *prozentualen* Zusammensetzung des Systems, d. h. sie hängen nicht von den absoluten sondern nur von den verhältnismässigen Massen der Bestandteile ab.

Berechnet man dU aus Gleichung (145) und vergleicht diesen Wert mit (144), so ergibt sich:

$$(147) \quad SdT - Vdp + \sum m d\mu = 0.$$

83) Dies kann auch wie folgt bewiesen werden. Man nehme an, dass das Volumen, die Entropie sowie die Masse eines jeden Bestandteiles des Systems um den kleinen Bruchteil $d\varepsilon$ ihrer ursprünglichen Beträge vergrössert wurden:

$$dV = Vd\varepsilon, \quad dS = Sd\varepsilon, \quad dm_k = m_k d\varepsilon.$$

Durch Einsetzen in (144) folgt alsdann

$$dU = (ST - pV + \sum \mu m) d\varepsilon.$$

Das so entstehende System ist dem ursprünglichen in allen Stücken gleich, nur dass seine Gesamtmasse im Verhältnis $1 + d\varepsilon : 1$ grösser ist. Deshalb hat man $U + dU = (1 + d\varepsilon)U$ oder $dU = Ud\varepsilon$. Aus den beiden angegebenen Werten von dU folgt durch Gleichsetzen der obige Ausdruck von U .

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung ist von *L. Natanson*⁸⁴⁾ und *J. E. Trevor*⁸⁵⁾ untersucht worden. Nach der Auffassung von *Trevor* stellt Gleichung (144) die Energieänderung eines chemischen Systems dar, soweit sie direkt von äusseren Einwirkungen herrührt, und entsprechend bedeuten die einzelnen Terme in Gleichung (147) diejenigen Energieänderungen, die innerhalb des Systems bei äusseren Einwirkungen Platz greifen und sich wechselseitig kompensieren. Die einzelnen Terme der linken Seite von (147) können dann passend als diejenigen Energiemengen angesprochen werden, die während einer Temperatur- oder Druckänderung von dem einen Potential des Systems auf ein anderes transformiert werden.

Die Gleichungen dieser Nr. enthalten $2k + 5$ Variable, nämlich:

$$U, S, V, m_a, m_b, \dots, m_k, \\ T, p, \mu_a, \mu_b, \dots, \mu_k;$$

andererseits erkennt man aus physikalischen Überlegungen, dass der Zustand des Systems durch $k + 2$ Variable festgelegt ist. Wir werden jetzt zeigen, dass die Kenntnis eines geeigneten Funktionalausdruckes genügt, um die zugehörigen Werte der übrigen Variablen zu bestimmen.

In der That: sind z. B. die Massen $m_a, \dots, m_k$, das Volumen V und die Entropie S gegeben und ist der Ausdruck der inneren Energie in der Form

$$(148) \quad U = f(S, V, m_a, \dots, m_k)$$

bekannt, so bestimmen sich die übrigen Variablen durch die partiellen Differentialquotienten von U aus den Gleichungen (144).

Sind andererseits die Massen $m_a, \dots, m_k$, Volumen und Temperatur gegeben, so bildet man nach der Regel von Nr. 16 den Ausdruck

$$(149) \quad \mathfrak{F}_V = U - TS = f(T, V, m_a, \dots, m_k)$$

und erhält die Variablen S, p und μ durch die Ableitungen:

$$(150) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V}, \quad \mu_i = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial m_i}.$$

Sind wiederum die Massen $m_a, \dots, m_k$ und ausserdem Temperatur und Druck als unabhängige Variable anzusehen, so bildet man das bereits genannte thermodynamische Potential bei gegebenem Druck, nämlich:

$$(151) \quad \mathfrak{F}_P = U - TS + pV = \sum m\mu = f(T, p, m_a, \dots, m_k);$$

84) *L. Natanson*, Ann. Phys. Chem. 42 (1891), p. 178.

85) *J. E. Trevor*, J. physical Chem. (1897), p. 205—220.

die Variablen S , V und μ ergeben sich dann aus den Gleichungen

$$(152) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial T}, \quad V = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}, \quad \mu_i = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial m_i}.$$

Sind endlich V , T und die Potentiale $\mu_a, \dots, \mu_k$ gegeben, so ist es notwendig und hinreichend, eine funktionale Beziehung zwischen T , $\mu_a, \dots, \mu_k$ und p zu kennen, sagen wir

$$(153) \quad p = \varphi(T, \mu_a, \dots, \mu_k);$$

alsdann bestimmen sich nämlich die übrigen Variablen nach Gleichung (147) durch die Formeln:

$$(154) \quad \frac{S}{V} = \frac{\partial p}{\partial T}, \quad \frac{m_i}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu_i}.$$

Die gleichen Beziehungen sind auch in dem Falle zu gebrauchen, wo an Stelle des Gesamtvolumens die Gesamtmasse $\sum m_i$ gegeben ist. Denn in diesem Falle erhält man das Volumen aus der Gleichung:

$$(154') \quad V \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \sum m_i.$$

Während wir bisher eine einzelne Phase eines chemischen Systems betrachteten, wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Komplexes verschiedener koexistierender Phasen $\varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(n)}$ aufsuchen, deren jede aus allen oder aus einem Teil der k Stoffe $A, B, \dots, K$ besteht. Wie in dem Beispiel der Aggregatzustände aus Nr. 24 besteht ein solcher Komplex aus verschiedenen diskreten Teilen, die sich ihrem physikalischen Zustande nach unterscheiden und im Gleichgewichtsfalle neben einander koexistieren können, ohne sich zu einer einzigen Phase zu vereinigen. Als Beispiel für koexistierende Phasen kann uns der Fall dienen, wo kohlenaurer Kalk, Kalk und freie Kohlensäure ($\text{CaCO}_3, \text{CaO}, \text{CO}_2$) im Gleichgewicht stehen; wir haben hier *drei Phasen*, die aus den *zwei Bestandteilen* CaO und CO_2 gebildet sind. Bei der Behandlung solcher Komplexe werden wir mit *Gibbs* von dem Einflusse der Gravitation, von capillaren Spannungen, elektrischen Kräften etc. absehen, werden das System als ein nach aussen abgeschlossenes betrachten und überdies voraussetzen, was keine Beeinträchtigung der Allgemeinheit ist, dass das System in eine unnachgiebige Hülle eingeschlossen ist.

In Nr. 24 fanden wir bei einem einzigen Stoff als Bedingung der Koexistenz zweier Phasen, dass ausser Temperatur und Druck die thermodynamischen Potentiale $\mathfrak{F}_p$ für beide Phasen gleich sein mussten. Bei mehreren Stoffen verallgemeinert sich diese Bedingung in der Weise, dass an die Stelle von $\mathfrak{F}_p$ die *Gibbs'schen Potentiale* μ treten, die ja für den Fall eines einzelnen Stoffes in jenes Potential $\mathfrak{F}_p$ über-

gegeben, die durch *dieselben* Werte der Variablen $p, T, \mu_1, \dots, \mu_k$ befriedigt werden können. Durch blosse Abzählung der Variablen folgt nun:

1) Es können nicht mehr als $k + 2$ Phasen im Gleichgewicht neben einander bestehen, weil sonst die Zahl der Gleichungen die Zahl der willkürlichen Variablen übertreffen würde.

2) Wenn $k + 2$ Phasen thatsächlich koexistieren, so bestimmen die Gleichgewichtsbedingungen die Werte der Variablen vollständig; daher kann dieser Fall nur eintreten, wenn Druck, Temperatur sowie die Potentialwerte μ je einen oder mehrere bestimmte diskrete Werte haben. Solch ein System heisst ein *invariantes*, weil keine Zustandsänderung vorgenommen werden kann, ohne dass das Gleichgewicht einer oder mehrerer Phasen unmöglich wird. Der fragliche Zustand wird als $(k + 2)$ -facher Punkt oder auch als *Multipelpunkt* bezeichnet. Der Tripelpunkt der vorhergehenden Nr. bildet die Spezialisierung für $k = 1$.

3) Bestehen nur $k + 1$ Phasen neben einander, so besitzt das System noch einen Grad der Freiheit und heisst *univariant*. Giebt man entweder Druck oder Temperatur, so sind die Gleichgewichtswerte der übrigen Variablen dadurch vollständig bestimmt.

4) Wenn k Phasen koexistieren, hat das System zwei Grade der Freiheit und heisst *bivariant*. Jetzt können sowohl Druck als Temperatur willkürlich vorgeschrieben werden.

5) Wenn weniger als k Phasen im Gleichgewicht sind, nämlich etwa i , so heisst das System *multivariant* und die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt $k + 2 - i$.

Diese Sätze bilden die *Phasenregel von Gibbs*⁸⁶⁾. Dass die Regel auf wirkliche chemische Prozesse anwendbar ist, ist durch experimentelle Untersuchungen sicher gestellt.

Wenn eine Komponente in einer besonderen Phase gänzlich fehlt, so verlangt der Schluss, der oben zu Gl. (155) führte, dass das Potential dieser Komponente in denjenigen Phasen, an denen sie beteiligt ist, kleiner sein muss, als das Potential sein würde, wenn die Komponente in derjenigen Phase, wo sie fehlt, in einer unendlich kleinen Menge anwesend wäre. Man kann beweisen, dass die Regel über die Anzahl der möglichen Phasen durch die Abwesenheit einer Komponente in einer oder mehreren Phasen nicht hinfällig wird. Hinsichtlich der Unbestimmtheit, die vermöge der unbestimmten Integra-

86) Einen möglichst allgemein gehaltenen Beweis giebt C. H. Wind, Ztschr. phys. Chem. 31 (1899), Jubelband für Van 't Hoff p. 390.

tionskonstanten in den Ausdrücken für Energie und Entropie verursacht wird, gilt dasselbe wie in Nr. 24. Wenn zwei verschiedene Phasen durch eine *kontinuierliche* Folge von Zustandsänderungen mit einander verbunden werden können, fällt die Unbestimmtheit fort.

Es kommt indessen öfters vor, dass Stoffe neben einander auch dann Bestand haben können, wenn die Gleichgewichtsbedingungen der „klassischen“ oder konventionellen Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge überhaupt nicht genau erfüllt sind. So kann Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gemischt werden, ohne dass sie sich vereinigen, während sich unter der Wirkung eines elektrischen Funkens die beiden Bestandteile explosiv vereinigen. Solche Fälle eines „falschen Gleichgewichtes“ sind von *Duhem*⁸⁷⁾ durch die Annahme eines Widerstandes erklärt, ähnlich dem Reibungswiderstande der Statik, welcher dem Übergange der Komponenten von einer Phase in die andere entgegenwirkt. Ist der Potentialunterschied des Stoffes in den beiden Phasen kleiner als der Grenzwert der Reibung, so tritt kein Übergang ein; ist der Potentialunterschied grösser, so bricht das falsche Gleichgewicht zusammen. Wird der Potentialunterschied dem Vorzeichen nach umgekehrt, so wirkt die „Reibung“ im entgegengesetzten Sinne. Eine Trennungskurve für ein wahres Gleichgewicht, wie sie bei nicht vorhandener Reibung gelten würde, wird beiderseits von einem Gebiete falschen Gleichgewichtes begleitet. Überschreitet der den Zustand des Systems repräsentierende Punkt gerade dieses Gebiet, so kann es vorkommen, dass eine Explosion stattfindet. Wie *Duhem* gezeigt hat, lassen die Bedingungen, unter denen dies zu erwarten ist, eine einfache geometrische Deutung zu.

Ein weiteres interessantes Feld der Untersuchung bilden die Reziprozitätssätze, die man erhält, wenn man die verschiedenen Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten der Funktion $\mathfrak{F}_p$ einander gleichsetzt, d. h. die Bedingung dafür hinschreibt, dass $d\mathfrak{F}_p$ ein vollständiges Differential ist. Man erhält so aus (152)

$$(156) \quad \frac{\partial S}{\partial p} = - \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (157) \quad \frac{\partial S}{\partial m} = - \frac{\partial \mu}{\partial T},$$

$$(158) \quad \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p}, \quad (159) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \text{ etc.}$$

Gl. (158) wurde von *Gibbs* benutzt; Gl. (159) ist von *W. Lash Miller*⁸⁸⁾ studiert, im Zusammenhang mit dem Dampfdruck, dem Siedepunkt und Schmelzpunkt von ternären Mischungen.

87) *P. Duhem*, Théorie thermodynamique de la viscosité etc. Paris 1896; Traité élémentaire de méc. chim. Paris 1897, tome 1, livre 2, p. 201—293.

88) *W. Lash Miller*, J. physical Chem. 1 (1897), p. 633—642.