

## 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\_0471

**LOG Titel:** 2. Allgemeines über Gleichgewichte

**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 these 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

der Entropien der Zustände 1 und 2 ist

$$(2) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T},$$

wenn  $\delta Q$  die bei *reversiblen* Übergang zugeführte Wärmemenge ist. Auch die Entropien zweier Zustände lassen sich nur vergleichen, wenn die beiden Zustände reversibel ineinander überführbar sind.

Über die Entropie machen wir die gleiche Annahme der Entwickelbarkeit wie über die Energie.

Aus Gleichung (2) ergibt sich für homogene, einheitliche Körper

$$(2a) \quad S = \int \frac{\gamma_p}{T} dT + f_1(p) = \int \frac{\gamma_V}{T} dT + f_2(V),$$

wo  $f_1, f_2$  noch vom Bezugszustand und den Mengen, nicht aber von  $T$  abhängen.

**2. Allgemeines über Gleichgewichte.** Unsere Aufgabe wird im allgemeinen die Betrachtung von Gleichgewichten sein. Wir untersuchen ein System, das aus (einem oder mehreren) homogenen Teilen (Phasen) besteht, die einzeln so ausgedehnt sind, daß wir uns mit dem ersten Glied unserer Reihenentwicklung begnügen können. Jede Phase kann auch mehrere unabhängige Bestandteile enthalten.

Dann ist es wesentlich, ob die Phasen direkt aneinandergrenzen oder ob die Trennungsfächen die Eigenschaften halbdurchlässiger Wände haben. Im letzteren Fall seien etwa  $A$  die Stoffe, für die die Wand durchlässig ist,  $B$  diejenigen, für welche sie es nicht ist. Die Undurchlässigkeit besteht darin, daß die Einstellung des Gleichgewichtes von  $B$  auf beiden Seiten viel länger dauert als bei  $A$ , nicht aber etwa darin, daß im Gleichgewicht  $B$  auf der einen Seite der Wand in viel größerer Menge vorhanden ist als auf der anderen.<sup>4)</sup> Bei Vorhandensein solcher halbdurchlässiger Wände stellen wir unsere Betrachtungen zu einem Zeitpunkt an, wo sich für  $A$  das Gleichgewicht schon hergestellt hat, für  $B$  aber nicht. Mit ähnlichen Abstraktionen von künstlich herabgesetzten Teilreaktionsgeschwindigkeiten

3) *Bryan* 13.

4) In einem Gas, das nur Moleküle durchläßt, deren Normalgeschwindigkeit über einer gewissen Grenze liegt, vermindert ein Potentialfeld zwar die absolute pro Zeiteinheit durchtretende Gasmenge, nicht aber ihr Verhältnis zur Gleichgewichtsmenge, also auch nicht die Einstellzeit, hat daher nicht die Eigenschaften einer solchen Wand, wohl aber genügen zwei entgegengesetzte solche Felder. Auch materielle Wände können wir als zwei entgegengesetzte Potentialfelder idealisieren. Vgl. *K. F. Herzfeld*, *Ann. Phys.* 56 (1918), p. 133.

müssen wir noch öfter arbeiten, wenn sie sich auch im Gegensatz zu den hälbdurchlässigen Wänden nicht realisieren lassen.

Jedenfalls aber nehmen wir an, daß für den Stoff *A* die Gleichgewichtsformeln anzuwenden sind, obwohl sich das ganze System noch nicht im Gleichgewicht befindet.<sup>5)</sup> Eine Arbeitsfähigkeit des Systems kann natürlich nur von dem nicht im Gleichgewicht befindlichen *B* herrühren.

Nun lehrt die Thermodynamik, daß jedenfalls überall gleiche Temperatur<sup>6)</sup> und in den Phasen, die nicht durch halbdurchlässige Wände getrennt sind, auch gleicher Druck herrschen muß.

Sind ferner zwei Bestandteile mit einem dritten im Gleichgewicht, so sind sie es auch untereinander.

Für die Ableitung der weiteren Bedingungen sind in der physikalischen Chemie im wesentlichen drei Methoden üblich:

Die erste Methode, die von *Horstmann* eingeführt ist, betrachtet die Entropie. Wir führen  $\delta n_a$  Mol der Substanz *a* aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 isotherm über. Die Entropie des Zustandes 1 sei  $S_1$ , die des Zustandes 2 sei  $S_2$ . Dann entspricht dieser Überführung eine Änderung der Gesamtentropie

$$\delta n_a \left( \frac{\partial S_2}{\partial n_a} - \frac{\partial S_1}{\partial n_a} \right).$$

$\frac{\partial S_2}{\partial n_a}$  ist hier eine Funktion der Konzentration  $C_{2a}$  von *a* im Zustand 2, von *T* und anderen Variablen, die bei der Umsetzung ungeändert bleiben, entsprechend ist  $\frac{\partial S_1}{\partial n_a}$  eine Funktion von  $C_{1a}$ . Bei reinen Stoffen und auch bei Mischungen von idealen Gasen sind die  $\frac{\partial S}{\partial n}$  die „spezifischen Entropien“, bezogen auf ein Mol.

Wenn der Übergang isotherm und reversibel erfolgt, ist die Entropieänderung  $\frac{\delta Q}{T}$ , wo  $\delta Q$  die Wärmetönung des Prozesses bedeutet. Die so entstehende Gleichung zwischen  $\frac{\partial S}{\partial n} \delta n$  und  $\delta Q$ , als Gleichung für die *C* aufgefaßt, ergibt die Gleichgewichtsbedingung für den Stoff *a*. Es ist nämlich klar, daß die *C* Gleichgewichtskonzentrationen sein müssen, wenn der Übergang reversibel erfolgen soll. Dies gilt sowohl für chemische Umsetzungen innerhalb einer Phase, wie für Übergänge aus einer Phase in die andere.

5) Das ist z. B. der Fall, wenn etwa Wasser bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Wasserdampf und merkbar Mengen Wasserstoff und Sauerstoff steht. Siehe *P. H. J. Hoenen*, Z. f. ph. Ch. 82 (1913), p. 695.

6) *Bryan*, p. 141.

Wenn wir nun eine Theorie der spezifischen Wärmen und die Zustandsgleichung haben, lassen sich auf Grund von Formel (2) die Entropien, bezogen auf eine bestimmte Konzentration und Temperatur usw. der gleichen Phase und Substanz, angeben. Wollen wir darüber hinaus den Übergang aus einer Phase oder Substanz in die andere berechnen, so bleibt in unserer Gleichung eine Konstante, nämlich die Entropiedifferenz der Bezugzustände, unbestimmt (sie ist natürlich überhaupt nur durch unsere Gleichung definiert), solange wir keine Theorie dieses Überganges haben.

Verstehen wir unter  $\sum$  eine algebraische Summation, bei welcher jede Größe für entstehende Körper positiv, für verschwindende negativ zu rechnen ist, so wird die Entropieänderung

$$\sum \frac{\partial S}{\partial n} \delta n.$$

Führen wir den Prozeß bei konstantem Druck, so gilt als Verallgemeinerung von (1a) ( $T_0 = 0$ )

$$\delta Q_{p,T} = \delta Q_{p,0} + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n.$$

Also wird (vgl. (2a))

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n + \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} + \frac{1}{T} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n$$

$$\text{oder} \quad \sum \frac{\partial}{\partial n} f_1(p) \delta n = \frac{\delta Q_{p,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_p dT \delta n + \text{konst.}$$

und entsprechend

$$\sum \frac{\partial}{\partial n} f_2(V) \delta n = \frac{\delta Q_{v,0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \sum \frac{\partial}{\partial n} \int_0^T \gamma_v dT \delta n + \text{konst.}$$

Die unteren Grenzen der Integrale sind nicht festgelegt.

Die zweite Methode (*van t'Hoff, Nernst*) pflegt von der Betrachtung isothermischer reversibler Kreisprozesse auszugehen, bei deren Durchlaufung im ganzen die Arbeit Null geleistet wird. Man hat nun den Kreisprozeß so zu führen, daß die Arbeit während der Durchlaufung des einen Teils nur bekannte Größen enthält, wogegen im übrigen Teil die Größen auftreten (z. B. Dampfdruck, elektromotorische Kraft), die man kennen lernen will. Aus der Gleichung, die ausdrückt, daß die Summe beider Teile Null ist, lassen sich die gewünschten Größen berechnen. Beispiele hierfür sind: Um den Dampfdruck einer Lösung zu finden, entfernt man die gelöste Substanz mittelst einer semipermeablen Wand (Arbeit aus dem osmotischen Druck, vgl. Nr. 29, be-

rechenbar), verdampft das reine Lösungsmittel (Arbeit  $-RT$ ), dehnt den Dampf isotherm auf den Dampfdruck der Lösung, wobei sich die Arbeit in diesem (gesuchten) Druck und dem des reinen Lösungsmittels ausdrücken läßt, und kondensiert in die Lösung (Arbeit  $+RT$ ).

Oder man berechnet das Elektrodenpotential  $E$ , indem man die dem Durchgang einer bestimmten Elektrizitätsmenge  $de$  entsprechende Umsetzung erst unter Leistung osmotischer Arbeit vor sich gehen läßt und dann durch Hindurchsenden von  $-de$  (aufgewendete Arbeit  $+Ede$ ) rückgängig macht.

Wie in diesen Beispielen sucht man allgemein isotherme Volumenänderungen und Destillationen einzuführen, da sie besonders leicht berechenbar sind. Daher tritt immer wieder der osmotische oder der Dampfdruck auf.

Ähnlich wie bei der ersten Methode ist auch hier in allen Formeln der uns aus der Erfahrung bekannte Gleichgewichtsdruck eines bestimmten Normalzustandes (z. B. Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, Lösungstension) enthalten, zu dessen Berechnung die Kenntnis der Entropiekonstanten erforderlich wäre.

Für die Arbeit eines isotherm reversiblen Prozesses gilt bei konstantem Volumen (*Bryan* 162)

$$(3) \quad A - u = T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_v.$$

Da die Temperaturabhängigkeit von  $u$ , der Gesamtenergieänderung, sich aus den spezifischen Wärmen berechnen läßt, gibt die Integration

$$(3a) \quad A = -T \int \frac{u}{T^2} dT + bT.$$

In  $b$  stecken wieder die Entropiekonstanten der entstehenden und verschwindenden Stoffe.

Hierbei ist  $A$  gleich der Änderung der freien Energie  $\Delta\psi$ . Arbeitet man bei konstantem Druck statt bei konstantem Volumen, so tritt<sup>7)</sup> an Stelle von  $\psi$  das zweite thermodynamische Potential  $\xi$  und an Stelle von (3)

$$(3b) \quad \Delta\xi - (u + p \Delta V) = T \frac{\partial \Delta\xi}{\partial T}.$$

Die Betrachtung der Kreisprozesse ist sehr anschaulich, wurde aber hier im Interesse der Kürze nicht gewählt.

Die dritte Methode, die von *W. Gibbs* eingeführt und dann besonders von *Riecke*, *Planck* sowie der neueren holländischen Schule (*van der Waals*, *Backhuis Roozeboom*, *van Laar*) weitergeführt wurde, beruht auf der Anwendung des thermodynamischen Potentials. Es

7) Vgl. z. B. *R. Lorenz* u. *M. Katayama*, *Z. f. ph. Ch.* 62 (1908), p. 119.

sei im Gesamtsystem Druck und Temperatur gegeben, die zu verwendende Gleichgewichtsfunktion ist daher<sup>8)</sup>

$$\xi = U + pV - TS = - \Phi T.$$

Sie ist noch Funktion der Mengen der unabhängigen Bestandteile in den verschiedenen Phasen; die Gesamtmenge jedes Bestandteiles ist natürlich fest. Da  $U, V, S$  sich aus den Teilgrößen für jede Phase additiv zusammensetzen, ist dies auch für  $\xi$  (bzw.  $\Phi$ ) der Fall. Die Gleichgewichtsbedingung wird<sup>8a)</sup> (die Striche bezeichnen die Phase, die Indizes den Stoff)

$$(4) \quad 0 = \delta \xi = - T \delta \Phi = \frac{\partial \xi'}{\partial n_1'} \delta n_1' + \frac{\partial \xi'}{\partial n_2'} \delta n_2' + \dots \\ + \frac{\partial \xi''}{\partial n_1''} \delta n_1'' + \frac{\partial \xi''}{\partial n_2''} \delta n_2'' + \dots \\ + \dots$$

mit den Nebenbedingungen für  $k = 1, 2 \dots$

$$(4') \quad \delta n_k' + \delta n_k'' + \dots = 0.$$

Die Größe  $\frac{\partial \xi^{(s)}}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}}$  bezeichnet man mit  $\mu_r^{(s)}$  und nennt sie das chemische Potential des Stoffes  $r$  in der  $s^{\text{ten}}$  Phase.<sup>9)</sup> Aus (4) und (4') folgt als Gleichgewichtsbedingung

$$(5) \quad \mu_1' = \mu_1'' = \dots \\ \mu_2' = \mu_2'' = \dots \\ \dots \dots \dots$$

Da  $\xi$  eine homogene Funktion erster Ordnung in den Massen ist, sind die  $\mu$  nullter Ordnung, und es gilt (Bryan 146)

$$\xi = \sum_r \mu_r n_r.$$

Für  $\mu$  findet man folgende Formeln, in denen die als Indizes stehenden Größen beim Differenzieren konstant zu halten sind:

$$(5') \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial n} \right)_{s, v} = \left( \frac{\partial \psi}{\partial n} \right)_{T, v} = \left( \frac{\partial \xi}{\partial n} \right)_{T, p} \quad (\text{Bryan 144 Vorzeichenfehler! 150}).$$

Seien nun nicht mehr alle Bestandteile unabhängig, sondern etwa der Stoff 3 aus 1 und 2 nach der chemischen Formel  $a(1) + b(2) = c(3)$  zusammensetzbar, so bleibt (4) unverändert, dagegen tritt

8) Bryan, p. 105. Bei halbdurchlässigen Wänden kann der Druck der einzelnen Phasen verschieden sein. An Stelle von  $pV$  tritt dann die entsprechende Summe.  $\Phi$  ist die von Planck eingeführte thermodynamische Funktion.

8a) Wir beziehen alles auf Mol statt auf die Masseneinheit.

9) Bryan, p. 141. J. J. van Laar hat in zahlreichen Arbeiten in der Z. f. ph. Ch. von Bd. 15 an die chem.-phys. Anwendungen des Potentials dargestellt.

als Nebenbedingung statt (4')

$$\delta n_1' + \delta n_1'' + \dots + \frac{a}{c} \delta n_3' + \frac{a}{c} \delta n_3'' + \dots = 0,$$

$$\delta n_2' + \delta n_2'' + \dots + \frac{b}{c} \delta n_3' + \frac{b}{c} \delta n_3'' + \dots = 0.$$

Die Gleichungen (5) bleiben erhalten, nur tritt noch als Bedingung für das Gleichgewicht zwischen 1, 2 und 3 hinzu

$$(6) \quad a\mu_1^{(s)} + b\mu_2^{(s)} = c\mu_3^{(s)}.$$

Oft ist es nützlich, die Energie in zwei Teile zu teilen, deren einer der gewöhnliche thermodynamische (vom Wärmehalt und inneren Kräften herrührende) ist, während der andere von äußeren z. B. Schwere- oder elektrischen Kräften her stammt, die ein den Mengen proportionales Potential  $\sum \Omega n$  besitzen, aber keinen Beitrag zur Entropie liefern. Dann teilen sich auch die Größen  $\mu$  entsprechend, und man pflegt nur die auf den thermodynamischen Teil bezüglichen Summanden als chemische Potentiale  $\mu$  zu bezeichnen. Die Gleichgewichtsbedingungen lauten dann:

$$(7) \quad \mu_r^{(s)} + \Omega_r^{(s)} = \mu_r^{(g)} + \Omega_r^{(g)}.$$

Aus der Definitionsgleichung für  $\mu$ , nämlich

$$\mu_r^{(s)} = \frac{\partial \xi}{\partial n_r^{(s)}} = \frac{\partial (U + pV - TS)}{\partial n_r^{(s)}}$$

wird, wenn wir für  $U + pV = \chi$  und  $S$  ihre Werte nach (1a) und (2a) einsetzen,

$$(8) \quad \mu_r^{(s)} = \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \chi_{p,T=0} + \int_0^T \gamma_p dT - T \int_0^T \frac{\gamma_p}{T} dT - T f_1(p) \right\} \\ = T \frac{\partial}{\partial n_r^{(s)}} \left\{ \frac{\chi_{p,T=0}}{T} - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \gamma_p dT - f_1(p) + \text{konst.} \right\}.$$

In den p. 954 erwähnten Fällen, wo sich Energie und Entropie aus den mit den Mengen multiplizierten spezifischen Größen additiv zusammensetzen, tritt an Stelle der Differentiation Ersatz aller Größen durch die spezifischen. In den Größen  $\mu$  treten zwei unbestimmte Konstante auf, eine von der Energie, die zweite, mit  $T$  multipliziert, von der Entropie herrührend.

Nun sehen wir aber, daß die nach der ersten Methode abgeleitete Gleichgewichtsbedingung sich nur dadurch von (8) unterscheidet, daß die einzelnen Glieder der Summe auf verschiedenen Seiten der Gleichung stehen. In der Tat können wir die auf isotherme

Zustandsänderungen angewandte Gleichung (2) offenbar so schreiben

$$\frac{\partial S''}{\partial n''} - \frac{\partial S'}{\partial n'} = \frac{1}{T} \left[ \frac{\partial(U + pV)''}{\partial n} - \frac{\partial(U + pV)'}{\partial n'} \right]$$

oder 
$$\frac{\partial(TS - U - pV)''}{\partial n''} = \frac{\partial(TS - U - pV)'}{\partial n'} \quad \text{oder} \quad \mu'' = \mu'.$$

Das gleiche sehen wir an Gleichung (3b) unter Berücksichtigung von *Bryan* 152.

Die Potentiale hängen bei konstantem Druck und gegebener Temperatur nur von der Zusammensetzung, nicht von den absoluten Massen der Phasen ab. Führt man die Molenbrüche

$$(9) \quad x_1 = \frac{n_1}{\sum_r n_r}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum_r n_r}, \quad x_m = 1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{m-1} = \frac{n_m}{\sum_r n_r},$$

ein, wo die  $n$  die Molzahlen sind, so wird die Gleichung *Bryan* 159

$$(10) \quad (1 - x_k) \frac{\partial \mu_i}{\partial x_k} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_s} x_s = (1 - x_i) \frac{\partial \mu_k}{\partial x_i} - \sum_{s \neq i, k} \frac{\partial \mu_k}{\partial x_s} x_s$$

( $i = 1, 2 \dots, k = 1, 2 \dots$ ).

**3. Abhängigkeit des Gleichgewichtes von Druck und Temperatur. Phasen gleicher Zusammensetzung.** a) *Abhängigkeit von Druck und Temperatur.* Wenn ein beliebiges System gegeben ist, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(4) \quad \sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen  $p$ ,  $T$  und den  $n$ . Ändern wir  $T$ ,  $p$  um  $dT$ ,  $dp$ , so ändern sich auch die  $n$  um  $dn$ ; diese Änderungen erhält man aus

$$(11) \quad 0 = d \left( \sum_{i, k} \mu_i^{(k)} \delta n_i^{(k)} \right) = dT \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} + dp \sum_{i, k} \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} \\ + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)}$$

oder mit Einführung der entsprechenden Wärmetönung

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = - \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial T} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 157})$$

und Volumenänderung

$$\delta V = \sum \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial p} \delta n_i^{(k)} \quad (\text{Bryan 158})^{10}$$

$$(12) \quad - \frac{\partial Q}{\partial T} dT + \delta V dp + \sum_{i, k} \sum_r \frac{\partial \mu_i^{(k)}}{\partial n_r^{(k)}} \delta n_i^{(k)} dn_r^{(k)} = 0.$$

Hier bedeuten also  $\delta Q$ ,  $\delta V$  die zugeführte Wärmemenge und Volumen-

10) *M. Planck*, Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl. Leipzig 1897, p. 176.