**9. Der Satz vom thermodynamischen Potential
beim Gleichgewichte eines heterogenen Systems
mit Anwendung auf die Theorie von van der
Waals und das Gesetz des Siedepunktes;
von Eduard Riecke.**

(Aus den Nachrichten der Kgl. Gesellsch. der Wissensch. zu Göttingen.
1894. Nr. 2.)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. April 1894.)

(Hierzu Taf. II Fig. 3.)

1. Verborgene Zustandsgrößen und Potentialgesetz.

Wir denken uns einen Cylinder, der, durch einen beweglichen Kolben geschlossen, in seinem Hohlraum flüssiges Wasser und Wasserdampf enthält. Nehmen wir an, das Innere des Cylinders sei der Beobachtung nicht zugänglich, so sind die einzigen Größen, welche den Gegenstand der Messung bilden können, Volumen, Druck und Temperatur. Bezeichnen wir die Energie des in dem Cylinder abgeschlossenen Systems mit ϵ , so wird ϵ geändert, wenn wir dem System Wärme zuführen, oder wenn von ihm eine Arbeit geleistet wird, und zwar ist nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie der Zuwachs der Energie gleich der zugeführten Wärme vermindert um die geleistete Arbeit:

$$(1) \quad d\epsilon = \mathfrak{A} d\Omega - p dv.$$

Nun hat aber das betrachtete System die Eigenthümlichkeit, dass mit jeder äusseren, sichtbaren Zustandsänderung eine innere, verborgene Aenderung verbunden ist, die in dem Uebergang einer gewissen Wassermenge aus einer Phase in eine andere besteht. Der Zustand unseres Systems ist also durch die Angabe von Volumen, Druck und Temperatur nicht vollständig beschrieben, sondern zu diesen äusseren kommen noch gewisse *innere oder verborgene Zustandsgrößen* hinzu. Diese sind in unserem Falle die zu irgend einer Zeit vorhandenen Mengen von flüssigem Wasser und Wasserdampf m_1 und m_2 . Wenn nun die Menge des flüssigen Wassers vermehrt

wird um dm_1 , so wird die Energie der flüssigen Phase eine Zunahme erleiden, die wir gleich $\mu_1 dm_1$ setzen; hier ist μ_1 jene Function der Zustandsgrößen, die von Gibbs als *Potential* der flüssigen Phase bezeichnet wurde. Ebenso bedingt eine Vermehrung der Dampfmenge um dm_2 einen Energiezuwachs vom Betrage $\mu_2 dm_2$, wenn μ_2 das Potential der gasförmigen Phase. Wenn wir nun auf die verborgenen Energieänderungen Rücksicht nehmen, so erscheint Gleichung (1) als unvollständig und muss ersetzt werden durch:

$$(2) \quad d\epsilon = \Re d\Omega - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2.$$

Beide Gleichungen sind aber eine Folge des Energieprincipis, sie müssen nebeneinander bestehen, und dieses ist nur möglich, wenn

$$(3) \quad \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0.$$

Es ergibt sich somit der Satz:

Wenn ein System mit verborgenen Zustandsgrößen im Gleichgewicht sich befindet, so müssen die mit einer Aenderung des äusseren Zustandes verbundenen inneren Energieänderungen sich wechselseitig compensiren.

Man überzeugt sich leicht, dass der Satz für jede beliebige Zahl von inneren Zustandsgrößen richtig ist.

In dem von uns betrachteten Falle sind die Aenderungen der inneren Zustandsgrößen an die Bedingung $dm_1 + dm_2 = 0$ gebunden, da die ganze Menge des Wassers dieselbe bleiben muss. Es ergibt sich somit:

$$(4) \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Zwei verschiedene Phasen eines Körpers sind im Gleichgewicht, wenn ihre Potentiale gleich sind.

2. Die Phasenregel von Gibbs.

Haben wir ein System, welches aus p heterogenen Phasen d. h. aus p Theilen besteht, von denen jeder in sich chemisch und physikalisch homogen ist, und welches n verschiedene chemische Componenten enthält, so können wir als verborgene Zustandsgrößen die Mengen einführen, welche von jeder Componente in jeder Phase enthalten sind; wir haben dann np solcher Größen. Bezeichnen wir durch m_k^i die Menge der

Componente i ($i = 1$ bis n) in der Phase k ($k = 1$ bis p), so ist die Bedingung für das Gleichgewicht des Systems:

$$(5) \quad \sum_1^n \sum_1^p \mu_k^i d m_k^i = 0.$$

Hier sind die μ Functionen der Zustandsgrössen, μ_k^i das Potential der Componente i in der Phase k . Zu der Gleichung (5) kommen noch die n Bedingungen für die Constanz der Massen:

$$(6) \quad \sum_k d m_k^i = 0.$$

Somit ist, wenn λ^i ein für die einzelne chemische Componente constanter Factor

$$\sum_1^n \sum_1^p (\mu_k^i - \lambda^i) d m_k^i = 0$$

und daher

$$(7) \quad \mu_k^i = \lambda^i.$$

Im Gleichgewichtszustande hat das Potential einer chemischen Componente in allen Phasen denselben Werth.

Bei p Phasen ergeben sich für jede chemische Componente $p - 1$ Gleichungen zwischen ihren Potentialen. Bei n Componenten ist die Gesamtzahl der Gleichungen $n(p - 1)$. Die einzelnen Phasen sind bestimmt einerseits durch die allen gemeinsamen Werthe von Druck und Temperatur, andererseits durch die Verhältnisse $m_k^1 = m_k^2 = \dots m_k^n$, in welchen die chemischen Componenten an ihrer Zusammensetzung theilhaft sind, im ganzen also durch $2 + p(n - 1)$ Veränderliche. Diese sind vollständig bestimmt, wenn ihre Zahl ebenso gross wie die Zahl der Gleichungen, d. h. wenn $2 + p(n - 1) = n(p - 1)$ oder $p = n + 2$. Die Maximalzahl der Phasen, welche nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können, ist somit um 2 grösser als die Zahl der chemischen Componenten: die bekannte Phasenregel von Gibbs.

3. Potential und Energie.

Wir kehren nun zurück zu der Energiegleichung in der ausführlicheren Form, wie sie durch (2) für den Fall einer einzigen Componente und zweier Phasen dargestellt ist. Wenn die der einen und anderen Phase entsprechenden Antheile der

Energie, der Wärmezufuhr, des Volumens gegeben sind, kann man schreiben:

$$d\epsilon_1 + d\epsilon_2 = \Re d\Omega_1 + \Re d\Omega_2 - p dv_1 - p dv_2 + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2,$$

oder wenn wir mit η_1 und η_2 die Entropien bezeichnen

$$d\epsilon_1 + d\epsilon_2 = \Re T d\eta_1 - p dv_1 + \mu_1 dm_1 + \Re T d\eta_2 - p dv_2 + \mu_2 dm_2.$$

Da nun ϵ_1 nur abhängt von η_1 , v_1 , m_1 und ebenso ϵ_2 nur von η_2 , v_2 , m_2 , so ergibt sich:

$$(8) \quad \begin{cases} d\epsilon_1 = \Re T d\eta_1 - p dv_1 + \mu_1 dm_1 \\ d\epsilon_2 = \Re T d\eta_2 - p dv_2 + \mu_2 dm_2 \end{cases}$$

und somit

$$(9) \quad \mu_1 = \frac{\partial \epsilon_1}{\partial m_1}, \quad \mu_2 = \frac{\partial \epsilon_2}{\partial m_2}.$$

Wenn also die Energie einer Phase als Function ihrer Entropie, ihres Volumens und ihrer Masse gegeben ist, so wird ihr thermodynamisches Potential gleich dem partiellen Differentialquotienten der Energie nach der Masse.

Für die Bildung der Energiefuction ist die folgende Bemerkung von Wichtigkeit. Wenn Masse, Volumen und Entropie nach einem und demselben Verhältniss vergrößert werden, so wächst auch die Energie nach diesem. Sie muss also eine homogene, lineare Function der Entropie, des Volumens und der Masse sein. Soweit zu der Bildung der Energiefuction Integrationen nöthig sind, müssen die Constanten so bestimmt werden, dass sie jener Bedingung genügen.

Wir gehen über zu dem allgemeinen Falle eines aus p Phasen mit n Componenten bestehenden Systems, dessen Energiegleichung ist:

$$d\epsilon = \Re T d\eta - p dv + \sum_1^n \sum_1^p \mu_k^i dm_k^i.$$

Bezeichnen wir durch $\epsilon_1, \epsilon_2 \dots \epsilon_p$ die Energien der einzelnen Phasen, so ergibt sich allgemein für die Phase k

$$(11) \quad \mu_k^{(1)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^1}, \quad \mu_k^{(2)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^2}, \quad \dots \quad \mu_k^{(n)} = \frac{\partial \epsilon_k}{\partial m_k^n}.$$

Die Potentiale sind somit auch in diesem Falle als die partiellen Differentialquotienten der Energie nach den Massen der Componenten defnirt.

Die Wahl des Namens „Potential“ für die Functionen μ wird gerechtfertigt durch die folgende Analogie. Der Zustand einer beliebigen Phase sei gegeben durch Entropie, Volumen und die Mengen der einzelnen in ihr enthaltenen Componenten; wenn wir alle diese Zustandsgrößen mit Ausnahme der Menge m^i einer einzigen Componente unverändert erhalten, so tritt eine Vermehrung der Energie ein, welche gegeben ist durch

$$\mu^i dm^i.$$

Es muss also eine Arbeit von diesem Betrage geleistet werden. Durch den analogen Ausdruck *vde* wird die Arbeit bestimmt, welche nöthig ist, um einem zu dem Potential v geladenen Conductor die Electricitätsmenge de zuzuführen.

Bei den vorliegenden Betrachtungen ist vorausgesetzt, dass an den Grenzflächen der verschiedenen Phasen keine besonderen Energieänderungen auftreten, d. h. es ist keine Rücksicht auf die von den Capillarspannungen herrührende Energie genommen. Die allgemeine Energiegleichung mit Einschluss der von Capillarität und Schwere herrührenden Theile ist von Gibbs in seiner grundlegenden Abhandlung aufgestellt und discutirt worden.

4. Das Potential einer festen chemischen Verbindung und die Gleichung der Dissociation.

Wir betrachten endlich noch den Fall, dass eine Phase ganz oder zum Theil aus einer festen und nicht dissociirten chemischen Verbindung zweier oder mehrerer Componenten besteht. Beschränken wir uns der Einfachheit halber auf die Annahme, dass in der Phase 1 die Componenten 1 und 2 chemisch verbunden sind, sodass $m_1^{(1)}:m_1^{(2)} = \alpha:\beta$, so gelten die Gleichungen:

$$\begin{aligned} \sum_1^p \mu_k^{(1)} dm_k^{(1)} + \sum_1^p \mu_k^{(2)} dm_k^{(2)} &= 0 \\ \sum dm_k^{(1)} &= 0 \quad \sum dm_k^{(2)} = 0 \\ \frac{dm_1^{(1)}}{\alpha} - \frac{dm_1^{(2)}}{\beta} &= 0, \end{aligned}$$

woraus, wenn $\lambda^{(1)}$, $\lambda^{(2)}$ und κ drei unbekannte Factoren sind,

$$\mu_1^{(1)} - \lambda^{(1)} - \frac{\kappa}{\alpha} = 0, \quad \mu_2^{(1)} = \mu_3^{(1)} = \dots = \mu_p^{(1)} = \lambda^{(1)}$$

$$\mu_1^{(2)} - \lambda^{(2)} + \frac{\kappa}{\beta} = 0, \quad \mu_2^{(2)} = \mu_3^{(2)} = \dots = \mu_p^{(2)} = \lambda^{(2)}$$

und nach Elimination von κ

$$\alpha \mu_1^{(1)} + \beta \mu_1^{(2)} = \alpha \lambda^{(1)} + \beta \lambda^{(2)}.$$

Die Potentiale $\mu_1^{(1)}$ und $\mu_1^{(2)}$, welche den Componenten der chemischen Verbindung zukommen, können somit nicht einzeln bestimmt werden, sondern nur in der linearen Verbindung $\alpha \mu_1^{(1)} + \beta \mu_1^{(2)}$. Setzen wir diese gleich $(\alpha + \beta) \mu_1$, so ist μ_1 nichts anderes als das Potential des homogenen bei der chemischen Verbindung entstehenden Körpers K . Zunächst ist nämlich der Energiezuwachs, welcher den Aenderungen $dm_1^{(1)}$ und $dm_1^{(2)}$ der Componenten entspricht:

$$d\varepsilon = \mu_1^{(1)} dm_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dm_1^{(2)}.$$

Setzen wir den ganzen Zuwachs der Masse des Körpers K

$$dm_1^{(1)} + dm_1^{(2)} = dm_1,$$

so ist:

$$dm_1^{(1)} = \frac{\alpha}{\alpha + \beta} dm_1, \quad dm_1^{(2)} = \frac{\beta}{\alpha + \beta} dm_1,$$

somit

$$d\varepsilon = \left(\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \mu_1^{(1)} + \frac{\beta}{\alpha + \beta} \mu_1^{(2)} \right) dm_1 = \mu_1 dm_1,$$

womit die Richtigkeit der Bemerkung bewiesen ist. Zur Bestimmung des Potentials μ_1 ergibt sich jetzt die Gleichung

$$(\alpha + \beta) \mu_1 = \alpha \lambda^{(1)} + \beta \lambda^{(2)}.$$

Diese ist keine andere als die Dissociationsgleichung eines in zwei Bestandtheile sich spaltenden Körpers und die von uns angestellte Betrachtung führt daher hinüber zu der Theorie der Dissociationserscheinungen.¹⁾

1) Vgl. auch Riecke, „Ueber stufenweise Dissociation und die Dampfdichte des Schwefels“, Gött. Nachr. 1890. p. 360; Zeitschr. f. phys. Chem. 6. p. 430 und Riecke, „Das thermische Potential verdünnter Lösungen“, Gött. Nachr. 1890. p. 437; Zeitschr. f. phys. Chem. 7. p. 97; Wied. Ann. 42. p. 483.

5. Das Potential in der Theorie von van der Waals.

Es sei eine gewisse Menge eines einfachen Gases gegeben; die Anzahl seiner Molecüle sei N , ihre Masse m ; das Volumen v , die Temperatur T , der Druck p ; c_v sei die spezifische Wärme bei constantem Volumen, R die Constante des Gasgesetzes, $\mathfrak{A}$ das mechanische Aequivalent der Wärme und C, A, b drei weitere Constanten; dann ist die Energie des Gases nach der Theorie von van der Waals

$$(12) \quad \epsilon = \frac{1}{2} N m C - 2 \pi N^2 m^2 \frac{A}{v} + \mathfrak{A} (N m c_v T,$$

der Druck

$$(13) \quad p = \frac{N m R T}{v - b} - \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2}.$$

Für den Zuwachs der Energie gilt die Gleichung

$$(14) \quad d\epsilon = \mathfrak{A} T d\eta - p dv,$$

wo η die Entropie.

Substituiren wir hier den Werth von p , so wird:

$$d\epsilon = \mathfrak{A} T d\eta - \frac{N m R T}{v - b} dv + \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Andererseits ist:

$$d\epsilon = \mathfrak{A} (N m c_v dT + \frac{2 \pi N^2 m^2 A}{v^2} dv.$$

Somit

$$(15) \quad \mathfrak{A} d\eta = \frac{N m R}{v - b} dv + \mathfrak{A} N m c_v \frac{dT}{T}$$

und

$$(15') \quad \eta = \frac{1}{\mathfrak{A}} N m R \log \frac{v - b}{N m} + N m c_v \log T.$$

Bei einer solchen Bestimmung der Integrationsconstanten wird η gleich Null, wenn

$$T \left\{ \frac{v - b}{N m} \right\}^{k-1} = 1,$$

wo $k = c_p/c_v$, gleich dem Verhältniss der specifischen Wärmen und

$$(16) \quad T = \left(\frac{N m}{v - b} \right)^{k-1} e^{\eta / N m c_v}.$$

Substituiren wir diesen Werth in dem Ausdruck der Energie und setzen wir zugleich die Constante C Null, so wird mit $b = N m \beta$

$$(17) \quad \epsilon = \mathfrak{A} c_v N m \left(\frac{v}{N m} - \beta \right)^{-(k-1)} e^{\eta / c_v N m} - 2 \pi A \frac{N^2 m^2}{v}.$$

Die Energie ist damit als eine homogene lineare Function der Entropie η , des Volumens v und der Masse Nm dargestellt. Folglich ist das Potential des Gases:

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \mu &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial Nm} = \left(\mathfrak{A}c + R \frac{v/Nm}{v/Nm - \beta} - \frac{\mathfrak{A}\eta}{Nm} \right) T - 4\pi A \frac{Nm}{v} \\ &= \left\{ \mathfrak{A}c_v(1 - \log T) + R \left(\frac{v/Nm}{v/Nm - \beta} - \log(v/Nm - \beta) \right) \right\} T \\ &\quad - 4\pi A \frac{Nm}{v} \\ &= \mathfrak{A}c_v T(1 - \log T) + \frac{pv}{Nm} - RT \log(v/Nm - \beta) - 2\pi A \frac{Nm}{v}. \end{aligned} \right.$$

In den vorhergehenden Formeln sollen nun die kritischen Daten des Gases an Stelle der Constanten A und β , bez. b eingeführt werden. Bezeichnen wir Volumen, Druck und Temperatur im kritischen Zustande durch φ_0 , π_0 und ϑ_0 , so ist:

$$(19) \quad \frac{NmR}{\pi_0 \varphi_0} = \frac{8}{3} \frac{1}{\vartheta_0}, \quad b = Nm\beta = \frac{1}{3} \varphi_0, \quad 2\pi N^2 m^2 A = 3\pi_0 \varphi_0^2.$$

Hiermit ergibt sich für die Energie

$$(20) \quad \frac{\varepsilon}{NmR\vartheta_0} = \frac{1}{k-1} \cdot \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8} \cdot \frac{\varphi_0}{v},$$

den Druck

$$(21) \quad \frac{p}{\pi_0} = \frac{8}{3} \frac{1}{\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3}} \cdot \frac{T}{\vartheta_0} - 3 \frac{\varphi_0^2}{v^2},$$

die Entropie:

$$\frac{\mathfrak{A}\eta}{NmR} = \log \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{k-1} \log \frac{T}{\vartheta_0} - \log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0.$$

Bezeichnen wir die Entropie im kritischen Punkte mit η_0 , so ist:

$$(22) \quad \frac{\mathfrak{A}\eta_0}{NmR} = \log \frac{2}{3} - \log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} + \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0$$

und

$$(23) \quad \frac{\mathfrak{A}(\eta - \eta_0)}{NmR} = \log \frac{3}{2} \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) + \frac{1}{k-1} \log \frac{T}{\vartheta_0}.$$

Für das Potential erhalten wir:

$$(24) \left\{ \begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1} \left(1 - \log \frac{T}{\vartheta_0} \right) \frac{T}{\vartheta_0} \\ &+ \left\{ \frac{\frac{v}{\varphi_0}}{\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3}} - \log \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) \right\} \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{4} \frac{\varphi_0}{v} \end{aligned} \right.$$

oder mit Benutzung von (21):

$$(24) \left\{ \begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8}{3} \frac{\pi_0}{R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \frac{T}{\vartheta_0} + \frac{1}{k-1} \left(1 - \log \frac{T}{\vartheta_0} \right) \frac{T}{\vartheta_0} \\ &+ \frac{3}{8} \frac{p v}{\pi_0 \varphi_0} - \log \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{T}{\vartheta_0} - \frac{9}{8} \frac{\varphi_0}{v} . \end{aligned} \right.$$

Im kritischen Punkt ist der Werth des Potentials

$$(25) \quad \frac{\mu_0}{R \vartheta_0} = \log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 + \frac{1}{k-1} + \log \frac{3}{2} - \frac{3}{4} .$$

Benutzen wir endlich die kritischen Daten noch zu der Umformung von Gleichung (17), so ergibt sich:

$$(26) \quad \frac{\varepsilon}{N m R \vartheta_0} = \frac{1}{k-1} \left\{ \frac{3}{2} \left(\frac{v}{\varphi_0} - \frac{1}{3} \right) \right\}^{-(k-1)} e^{\frac{\eta - \eta_0}{N m \varepsilon v}} - \frac{9}{8} \frac{\varphi_0}{v} .$$

6. Einführung der reducirten Zustandsgrößen.

In den Gleichungen (21) und (22) drücken wir Volumen, Temperatur und Druck in Theilen der kritischen Werthe aus, indem wir die neuen Veränderlichen

$$\varphi = \frac{v}{\varphi_0}, \quad \vartheta = \frac{T}{\vartheta_0}, \quad \pi = \frac{p}{\pi_0}$$

einführen, die sogenannten reducirten Zustandsgrößen. Wir erhalten dann:

$$(27) \quad \pi = \frac{8}{3} \frac{\vartheta}{\vartheta - \frac{1}{3}} - \frac{3}{\varphi^2}$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{R \vartheta_0} &= \left(\log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \vartheta + \frac{1}{k-1} (1 - \log \vartheta) \vartheta \\ &+ \left\{ \frac{\varphi}{\varphi - \frac{1}{3}} - \log \left(\varphi - \frac{1}{3} \right) \right\} \vartheta - \frac{9}{4} \cdot \frac{1}{\varphi} . \end{aligned}$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(28) \quad \mathfrak{T} = \left(\log \frac{8 \pi_0}{3 R} - \frac{k}{k-1} \log \vartheta_0 \right) \vartheta + \frac{1}{k-1} (1 - \log \vartheta) \vartheta ,$$

so ergibt sich:

$$(29) \quad \frac{\mu}{R\theta_0} - \mathfrak{T} = \left\{ \frac{q}{q - \frac{1}{3}} - \log \left(q - \frac{1}{3} \right) \right\} \theta - \frac{9}{4q}.$$

Hier ist $\mathfrak{T}$ eine Function der reducirten Temperatur, deren Coefficienten von den individuellen Constanten des Gases abhängen. Die Gleichungen (27) und (29) haben die Eigenschaft, dass ihre rechten Seiten nur die reducirten Variablen, gar keine individuellen Constanten der Stoffe mehr enthalten. Der reducirte Druck und die Grösse $(\mu/R\theta_0) - \mathfrak{T}$ werden somit bei allen Gasen durch dieselbe Function des reducirten Volumens und der reducirten Temperatur gegeben. Dasselbe gilt für alle isothermen Aenderungen der Energie und Entropie, wenn als Einheit der ersteren das Product $NmR\theta_0$, der letzteren das Product $NmR/\mathfrak{A}$ benutzt wird. Endlich ergibt sich derselbe Satz auch für die Verdampfungswärme, wenn als Wärmeeinheit das Product $NmR\theta_0/\mathfrak{A}$ genommen wird. Dies ist zuerst von Nernst in seiner theoretischen Chemie p. 204 bemerkt worden.

7. Die Grenzcurve des Gebietes, in dem Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht sich befinden.

Wir ertheilen der Temperatur einen bestimmten unveränderlichen Werth und lassen das Volumen q variiren. Gleichung (27) gibt uns die den verschiedenen Werthen von q entsprechenden Drucke π , Gleichung (29) die zugehörigen Werthe von $(\mu/R\theta_0) - \mathfrak{T}$. Das Volumen q tragen wir auf einer horizontalen Axe als Abscisse ab, die Werthe von π und von $(\mu/R\theta_0) - \mathfrak{T}$ senkrecht dazu als Ordinaten; wir erhalten dann die Curven C_π und C . Auf der Axe q nehmen wir zwei Punkte α und β mit den Abscissen q_1 und q_2 ; die ihnen entsprechenden Ordinaten schneiden die Curve C_π in den Punkten A und B , die Curve C in den Punkten $\mathbf{A}$ und $\mathbf{B}$. Innerhalb eines gewissen Gebietes ist es möglich, die Punkte α und β so zu wählen, dass das Viereck $AB\mathbf{A}\mathbf{B}$ ein Rechteck wird. Die Punkte A und B repräsentiren dann zwei Zustände des Körpers, welche gleiche Temperatur $\theta_1 = \theta_2$ und gleichen Druck $\pi_1 = \pi_2$ besitzen und für welche überdies

$$\frac{\mu_1}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T} = \frac{\mu_2}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T}, \text{ d. h. } \mu_1 = \mu_2$$

ist. In den beiden Punkten hat die Substanz also auch das gleiche Potential, d. h. die beiden durch *A* und *B* dargestellten Zustände bestehen im Gleichgewicht nebeneinander. Die Linie *AB* entspricht dem Uebergang von der flüssigen zu der dampfförmigen Phase bei der Temperatur ϑ , der durch sie bestimmte Druck π ist der reducirte Sättigungsdruck, die Volumina φ_1 und φ_2 werden von der Substanz eingenommen, wenn sie sich entweder ganz im flüssigen oder ganz im gasförmigen Zustande befindet. Construiren wir in derselben Weise die Punkte *A' B'*, *A'' B''* ... auf den Isothermen ϑ' , ϑ'' ..., so erhalten wir eine zusammenhängende, durch den kritischen Punkt hindurchgehende Curve ... *A'' A' A* ... *B B' B''* ...; sie ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem die Substanz gleichzeitig in ihrer flüssigen und ihrer dampfförmigen Phase vorhanden ist. In der beigegebenen Figur geben die stark ausgezogenen Curven den reducirten Druck π in seiner Abhängigkeit von dem Volumen φ für die kritische Temperatur, $\vartheta = 1$, und die reducirten Temperaturen $\vartheta = 0,9$ und $\vartheta = 0,7$. Die schwach gezeichneten Curven stellen die Werthe von

$$\mu' = \frac{\mu}{R \vartheta_0} - \mathfrak{T}$$

dar. Die Drucke π sind von dem Anfangspunkte 0 nach oben hin abgetragen; die Strecke 00' entspricht dem kritischen Druck, d. h. dem Werthe $\pi = 1$. Die negativen Werthe von μ' sind von 0' aus nach unten hin abgetragen; es entspricht also die Strecke 0'0 dem Werthe $\mu' = -1$. Die gestrichelte Curve ist die Grenzcurve des Gebietes, in welchem Gleichgewicht zwischen der flüssigen und der dampfförmigen Phase besteht. Die mit Kreisen umzogenen Punkte sind die auf den Isothermen $\vartheta = 0,9$ und $\vartheta = 0,7$ liegenden Punkte *A* und *B*, die mit den correspondirenden Punkten **A** und **B** der zugehörigen Potentialcurven ein Rechteck bilden. Die Resultate der für eine Reihe reducirter Temperaturen ausgeführten Construction sind in der folgenden Tabelle enthalten. ϑ bezeichnet die reducirte Temperatur, π den reducirten Sättigungsdruck, φ_l das reducirte Volumen im flüssigen, φ_d das im dampfförmigen Zustande.

ϑ	π	φ_l	φ_d
1	1	1	1
0,95	0,807	0,693	1,78
0,90	0,650	0,602	2,32
0,85	0,507	0,553	3,05
0,80	0,384	0,517	4,14
0,75	0,288	0,489	5,53
0,70	0,199	0,466	7,75
0,65	0,137	0,448	10,90
0,60	0,109	0,432	16,60

Dagegen ergibt sich aus den Beobachtungen von Young für Fluorbenzol die Zusammenstellung:

ϑ	π	φ_l	φ_d
0,95	0,678	0,570	2,82
0,90	0,472	0,507	4,16
0,85	0,308	0,463	8,12
0,80	0,180	0,435	13,10
0,75	0,115	0,415	23,72
0,70	0,055	0,396	44,0

Die Differenzen zwischen den beobachteten Werthen und den aus der van der Waals'schen Zustandsgleichung abgeleiteten sind überraschend gross. Schon durch die Untersuchung von Amagat wurde die Anschauung nahe gelegt, dass die van der Waals'sche Theorie sich gewissermaassen auf eine ideale Substanz beziehe, die nur in ihrem qualitativen Verhalten den realen Körpern ähnlich ist, während sie in ihren quantitativen Beziehungen weit von ihnen abweicht. Diese Auffassung wird durch das vorhergehende Resultat in schlagender Weise bestätigt. Trotzdem erscheint das Studium der van der Waals'schen Gleichung nicht überflüssig, denn die Kenntniss der Abweichungen, welche die realen Substanzen jenem idealen Falle gegenüber zeigen, enthält einen Leitfaden für die Correction des Gesetzes, wie sie in verschiedener Weise durch Clausius und Amagat angebahnt worden ist.

8. Bemerkung über labile Zustände.

Bei einem heterogenen System, dessen Phasen sich im Gleichgewicht befinden, erscheint der Potentialsatz als eine einfache Erweiterung des Energieprincipes. Die Einführung der Entropie wird erst nothwendig, wenn man den analytischen Ausdruck des Potentials aufstellen will. Die Behandlung labiler Systeme dagegen erfordert von vornherein die Ein-

führung einer weiteren Annahme, die in der einen oder anderen Weise auf das Princip von der Vermehrung der Entropie zurückkommen wird. Lassen wir in unserer Figur den Zustand des Dampfes auf der Isotherme $\vartheta=0,9$ über B hinausrücken bis zu einem Punkte D , so erhalten wir Dampf, dessen Druck grösser ist als der Sättigungsdruck. Bringen wir diesen in Berührung mit flüssigem Wasser, dessen Zustand durch den über A in gleicher Höhe mit D liegenden Punkt C dargestellt wird, so haben wir ein labiles System.

Bei gleichbleibender Energie verändert sich dieses so, dass die Entropie wächst. Wird das Volumen constant erhalten, so ergibt sich die Gleichung

$$Td\eta + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = 0.$$

Da $d\eta$ positiv ist, so muss

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 < 0$$

sein. Man kann ebenso die Entropie constant lassen; dann muss dem System Wärme entzogen werden, die Energie sinkt und es ist wieder

$$\mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 = d\varepsilon = nlg.$$

Wenn dm_1 negativ ist, so muss $\mu_1 > \mu_2$ sein; der Uebergang der Substanz geschieht von der Phase mit grösserem Potential zu der mit kleinerem, sodass auch in dieser Beziehung die Analogie mit dem Verhalten der Electricität bestehen bleibt.