

## 5. *Zur Kinetik und Thermodynamik der Gemische; von Hans Happel.*

Nachdem namentlich durch die theoretischen und experimentellen Arbeiten der Holländer<sup>1)</sup> die wichtigsten thermodynamischen Eigenschaften der Gemische zweier Substanzen erforscht sind, dürfte die Frage nach der Zustandsgleichung binärer Gemenge vielleicht nicht ohne Interesse sein. Bekanntlich hat van der Waals seine Zustandsgleichung auf ein Gemisch erweitert und H. A. Lorentz<sup>2)</sup> gab eine strenge Begründung der Volumkorrektur, wobei er sich aber nur auf die erste Annäherung beschränkte. Wir werden im folgenden namentlich die Volumkorrektur in anderer Weise ermitteln und einen genaueren Wert dafür berechnen, so daß die so erhaltene Zustandsgleichung selbst noch bei Volumina, die fast gleich dem kritischen sind, gültig sein muß, vorausgesetzt, daß die zugrunde gelegten Voraussetzungen, welche sich bis jetzt bei einatomigen Stoffen gut bewährt haben, richtig sind. Im zweiten Teil der Arbeit werden wir die Fundamentalsätze der van der Waalsschen Theorie der binären und ternären Gemenge, nämlich die Bedingungen für das Gleichgewicht koexistierender Phasen<sup>3)</sup>, in anderer und anschaulicher Weise ableiten. Zum Schluß gehen wir auf die Frage nach der Gestalt der praktischen Isothermen solcher binären Gemische ein, die im flüssigen Zustand nicht in allen Verhältnissen mischbar sind.

---

1) Vgl. J. D. van der Waals, *Kontinuität d. gasf. u. flüss. Zustandes* II. Teil. 1900; ferner J. P. Kuenen, *Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen* (Handbuch d. angew. physik. Chem. 4. 1906). Hier findet man ausführliche Literaturangaben.

2) H. A. Lorentz, *Wied. Ann.* 12. p. 127. 1881.

3) J. D. van der Waals, *l. c.* p. 6 u. 7; J. P. Kuenen, *l. c.* p. 31 und 32.

I. Zur Zustandsgleichung eines binären Gemisches  
eiatomiger Gase.

Wir denken uns eine Mischung zweier Gase, deren Moleküle wir als elastische Kugeln voraussetzen. Die von den Molekülen ausgeübten Kräfte sollen sich wie bei van der Waals im Innern aufheben, so daß nur am Rande der Kohäsionsdruck wirksam bleibt. Im Falle eines einzelnen und eiatomigen Stoffs haben sich diese Voraussetzungen gut bewährt<sup>1)</sup>, wir dürfen daher vermuten, daß sie auch für ein Gemisch zweier eiatomigen Substanzen zutreffend sind. Zur Ableitung der Beziehung zwischen dem Druck  $p$ , dem Gesamtvolumen  $V$  und der absoluten Temperatur  $T$  dient die Virialgleichung<sup>2)</sup>, welche sich für ein Gemisch folgendermaßen schreibt:

$$(1) \quad \left\{ pV = \frac{(N_1 + N_2) \mu_1 \overline{c_1^2}}{3} + \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) - \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}) \right.$$

Hier ist für das erste Gas  $N_1$  die Anzahl aller Moleküle,  $\mu_1$  die Masse eines Moleküls und  $c_1$  seine Geschwindigkeit, unter  $\overline{c_1^2}$  ist das Zeitmittel aus  $c_1^2$  zu verstehen.  $N_2$ ,  $\mu_2$ ,  $c_2$  haben die analoge Bedeutung für das zweite Gas und zwar ist:

$$(2) \quad \mu_1 \overline{c_1^2} = \mu_2 \overline{c_2^2} \cdot 3)$$

$f_{hk}$  bedeutet die beim Zusammenstoß wirksame elastische Abstoßungskraft zwischen dem  $h^{\text{ten}}$  und  $k^{\text{ten}}$  Molekül, deren Mittelpunkt die Entfernung  $r_{hk}$  haben.  $F_{hk}$  ist die Anziehungskraft zwischen dem  $h^{\text{ten}}$  und  $k^{\text{ten}}$  Molekül. Beide Doppelsummen in (1) sind zu erstrecken über sämtliche Molekülpaare  $h$  und  $k$ , sowohl über die, bei denen  $h$  und  $k$  zum selben Gas gehören, als auch über die, bei denen  $h$  und  $k$  sich auf verschiedene Substanzen beziehen. Bezeichnet man im Gegensatz zu den wirklichen Molekülmassen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  mit  $m_1$  und  $m_2$  die Molekulargewichte und definiert man die Größen  $n_1$  und  $n_2$  durch

$$n_1 = \frac{N_1 \mu_1}{m_1}, \quad n_2 = \frac{N_2 \mu_2}{m_2},$$

1) H. Happel, Ann. d. Phys. 21. p. 342. 1906.

2) L. Boltzmann, Vorles. über Gasth. 2. Teil. p. 139—143. 1898.

3) l. c. p. 124.

so ist

$$(3) \quad \frac{\mu_1 c_1^2}{3} = \frac{n_1 R T}{N_1} = \frac{n_1 + n_2}{N_1 + N_2} R T$$

und

$$(4) \quad \left\{ \begin{aligned} p V &= (n_1 + n_2) R T + \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ &\quad - \frac{1}{3} \sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}). \end{aligned} \right.$$

Wir wollen nun  $\sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk})$ , d. h. das Virial der elastischen Abstößungskräfte berechnen. Die Methode, nach der dies geschieht, ist analog der, welche Boltzmann im 2. Teil seiner Gastheorie §§ 51, 52 für den Fall eines einzigen Gases beschreibt. Ich werde dies Verfahren jedoch in einer vereinfachten Form benutzen, außerdem handelt es sich hier darum, dasselbe für den Fall eines Gemisches auszudehnen. Den Durchmesser eines Moleküls des ersten Gases bezeichnen wir mit  $\sigma_1$  und  $\delta_1$  sei eine gegen  $\sigma_1$  außerordentlich kleine Größe. ( $\delta_1$  soll der von Boltzmann im 2. Teil seiner Gastheorie p. 144 mit  $\delta$  bezeichneten Entfernung entsprechen);  $\sigma_2$  und  $\delta_2$  sollen die analoge Bedeutung für die Moleküle des zweiten Gases haben;  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  werden von derselben Größenordnung vorausgesetzt, ebenso  $N_1$  und  $N_2$ .

Wir haben zunächst die Anzahl der Molekülpaaire zu berechnen, bei denen beide Moleküle der ersten Substanz angehören und bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen  $\sigma_1$  und  $\sigma_1 + \delta_1$  liegt. Zu diesem Zweck betrachten wir ein beliebiges Molekül des ersten Gases, das „hervorgehobene“ Molekül, um sein Zentrum  $A$  (Fig. 1) beschreiben wir zwei konzentrische Kugeln von den Radien  $\sigma_1$  und  $\sigma_1 + \delta_1$ . Die Anzahl  $dN_{11}$  der Moleküle der ersten Substanz, deren Mittelpunkt sich in dem Raum zwischen diesen zwei Kugeln befindet, ist nach Boltzmann in erster Annäherung:

$$dN_{11} = N_1 \frac{4\pi\sigma_1^2\delta_1}{V}.$$

Wollen wir  $dN_{11}$  genauer berechnen, so müssen wir, bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung, im Nenner  $V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3 N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3 N_2$  statt  $V$  schreiben, wobei  $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  die kleinste Entfernung ist, bis zu der sich die Zentren zweier verschiedenartiger Moleküle nähern können. Außerdem ist im Zähler von  $4\pi\sigma_1^2\delta_1$  noch das Gebiet  $\varphi_1$  des Raumes  $4\pi\sigma_1^2\delta_1$  abzuziehen, das im Durchschnitt für den Mittelpunkt

eines Moleküles des ersten Gases nicht zur Verfügung steht, weil es von den Deckungssphären der anderen Moleküle sowohl denen der ersten als auch der zweiten Substanz umschlossen wird. Unter Deckungssphäre ist hier eine um das Zentrum des Moleküles beschriebene Kugel zu verstehen, ihr Radius ist gleich  $\sigma_1$  bei den Molekülen des ersten Gases und  $\sigma = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  bei denen des zweiten. Mithin ist:

$$dN_{11} = N_1 \frac{4\pi\sigma_1^2\delta_1\left(1 - \frac{\varphi_1}{4\pi\sigma_1^2\delta_1}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N_2}.$$

Ist nun  $do$  ein sehr kleines Oberflächenstück auf der um das hervorgehobene Molekül beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma_1$ , so verhält sich  $\varphi_1/4\pi\sigma_1^2\delta_1$  wie der Teil des kleinen zylinderförmigen Gebietes  $\delta_1 do$ , der im Mittel von den Deckungssphären umschlossen wird, zu  $\delta_1 do$ . Also:

$$(5) \quad dN_{11} = N_1 \frac{4\pi\sigma_1^2\delta_1\left(1 - \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_1 do}{\delta_1 do}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma_1^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N_2}.$$

Die Deckungssphäre eines Moleküles des ersten Gases wird nun  $\delta_1 do$  umschließen, wenn sich sein Mittelpunkt in dem schraffierten Gebiet der Fig. 1 befindet, d. h. in dem Teil der um  $\delta_1 do$  beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma_1$  der außerhalb der um  $A$  konstruierten Kugel vom Radius  $\sigma_1$  liegt. Die Anzahl der Moleküle des ersten Gases, deren Zentrum in dem schraffierten Gebiet liegt, ist:

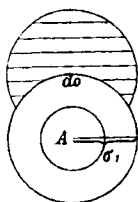


Fig. 1.

$$(6) \quad \frac{11}{12} \frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V}.$$

Ein Molekül des zweiten Gases, dessen Deckungssphäre gleich  $\sigma$  ist, wird  $\delta_1 do$  umschließen, falls sich sein Mittelpunkt in dem schraffierten Gebiet der Fig. 2 befindet, also in dem Teil der um  $\delta_1 do$  beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma$ , der außerhalb der um  $A$  konstruierten Kugel vom Radius  $\sigma_1$  liegt, denn das Zentrum eines Moleküles der zweiten Substanz muß von  $A$  stets eine Entfernung  $\geq \sigma$  haben. Das linsenförmige Stück, das die Kugel um  $A$

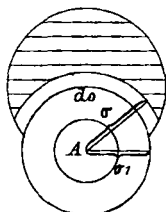


Fig. 2.

vom Radius  $\sigma$  aus der Kugel um  $d\sigma$  um Radius  $\sigma$  abschneidet, ist:

$$\pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right].$$

Mithin ist die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, die mit ihren Deckungssphären  $\delta_1 d\sigma$  umschließen:

$$(7) \quad \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \right\} \frac{N_2}{V}.$$

Um den umschlossenen Teil von  $\delta_1 d\sigma$  zu erhalten, haben in (6) und (7) zu addieren und die Summe mit  $\delta_1 d\sigma$  zu multiplizieren. Setzen wir den so erhaltenen Wert in (5) ein, so folgt:

$$(8) \quad \left\{ \begin{aligned} & 4 \pi \sigma_1^2 N_1 \delta_1 \left( 1 - \frac{11}{12} \frac{\pi \sigma_1^3 N_1}{V} - \left\{ \frac{4}{3} \frac{\pi \sigma^3 N_2}{V} \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \right) \\ d N_{11} = & \frac{\quad}{V \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{\pi \sigma_1^3 N_1}{V} - \frac{4}{3} \frac{\pi \sigma^3 N_2}{V} \right)} \end{aligned} \right.$$

Hier sind im Faktor von  $4 \pi \sigma_1^2 N_1 \delta_1$  ebenso wie im Nenner Glieder mit  $(\pi \sigma_1^3 N_1 / V)^2$  weggelassen und ebenso auch alle, welche damit von derselben Ordnung sind.

Da nun  $N_1$  hervorgehobene Moleküle des ersten Gases sind, so hat man den letzten Ausdruck noch mit  $N_1/2$  zu multiplizieren, um die Anzahl der Molekülpaaire zu finden, bei denen beide Moleküle der ersten Substanz angehören und die Mittelpunkte eine Entfernung zwischen  $\sigma_1$  und  $\sigma_1 + \delta_1$  haben. Wir erhalten also, falls wir den Nenner in (8) entwickeln:

$$(9) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{N_1 d N_{11}}{2} = & \frac{2 \pi \sigma_1^2 N_1^2 \delta_1}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi \sigma_1^3 N_1}{V} \right. \\ & \left. + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Genau so ergibt sich unter den Molekülen des zweiten Gases die Anzahl  $N_2 d N_{22}/2$  der Paare, bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen  $\sigma_2$  und  $\sigma_2 + \delta_2$  liegt. Man findet:

$$(10) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{N_2 d N_{22}}{2} = & \frac{2 \pi \sigma_2^2 N_2^2 \delta_2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi \sigma_2^3 N_2}{V} \right. \\ & \left. + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_2 \sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12} \right] \frac{N_1}{V} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Wir gehen jetzt über zur Berechnung der Anzahl der Molekülpaare, bei denen das eine Molekül der ersten, das andere der zweiten Substanz angehört und bei denen die Entfernung der Zentren zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + \delta_{12}$  liegt, wobei  $\delta_{12}$  eine analoge Bedeutung wie  $\delta_1$  und  $\delta_2$  hat. Um den Mittelpunkt  $A$  eines beliebigen Moleküles des ersten Gases, das wir wieder als das hervorgehobene Molekül bezeichnen, denken wir uns jetzt zwei konzentrische Kugeln von den Radien  $\sigma$  und  $\sigma + \delta_{12}$  gelegt. Jedesmal wenn sich der Mittelpunkt eines Moleküles der zweiten Substanz in dem schmalen Raum zwischen den zwei Kugeln von der Breite  $\delta_{12}$  befindet, erfolgt ein Zusammenstoß zweier verschiedenartiger Moleküle. Die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, die mit ihren Zentren in der Kugelschale von der Dicke  $\delta_{12}$  liegen, ist:

$$(11) \quad dN_{12} = \frac{4\pi\sigma^2\delta_{12}N_2\left(1 - \frac{\varphi_{12}}{4\pi\sigma^2\delta_{12}}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma_2^3N_2}.$$

Denn der Raum, der für den Mittelpunkt eines Moleküles der zweiten Substanz im ganzen Gefäß zur Verfügung steht, ist  $V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma_2^3N_2$ , und das Gebiet, das für das Zentrum desselben Moleküles innerhalb der Kugelschale in Betracht kommt, ist  $4\pi\sigma^2\delta_{12}$ , vermindert um den Teil  $\varphi_{12}$  dieses Gebietes, der von den Deckungssphären der anderen Moleküle eingeschlossen wird. Der Radius der Deckungssphäre beträgt jetzt  $\sigma$  für die Moleküle des ersten Gases und  $\sigma_2$  für die des anderen. Ist  $do$  ein unendlich kleines Oberflächenelement auf der um  $A$  beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma$ , so ist wieder:

$$\frac{\varphi_{12}}{4\pi\sigma^2\delta_{12}} = \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_{12} do}{\delta_{12} do}.$$

Setzt man dies in (11) ein, so ergibt sich:

$$(12) \quad dN_{12} = \frac{4\pi\sigma^2\delta_{12}N_2\left(1 - \frac{\text{umschlossener Teil von } \delta_{12} do}{\delta_{12} do}\right)}{V - \frac{4}{3}\pi\sigma^3N_1 - \frac{4}{3}\pi\sigma_2^3N_2}.$$

Ein Molekül der ersten Substanz wird mit seiner Deckungssphäre  $\delta_{12} do$  umschließen, falls sein Mittelpunkt in einer um  $\delta_{12} do$  als Zentrum beschriebene Kugel vom Radius  $\sigma$  liegt, natürlich kann er nur in dem schraffierten Teil dieser Kugel

sich befinden, der außerhalb der um  $A$  beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma_1$  liegt. Der linsenförmige Raum, der durch die Kugel um  $A$  vom Radius  $\sigma_1$  aus der Kugel um  $do$  vom Radius  $\sigma$  abgeschnitten wird, ist:

$$= \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right].$$

Mithin ist die Anzahl der Moleküle des ersten Gases, die sich in dem schraffierten Raum befinden:

$$(13) \quad \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_1}{V}.$$

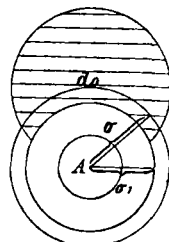


Fig. 3.

Ein Molekül der zweiten Substanz wird mit seiner Deckungssphäre  $\delta_{12} do$  umschließen, falls sich sein Mittelpunkt in dem Teil einer um  $do$  beschriebenen Kugel vom Radius  $\sigma_2$  befindet, der außerhalb der um  $A$  konstruierten Kugel vom Radius  $\sigma$  liegt. Die Anzahl der Moleküle des zweiten Gases, welche  $\delta_{12} do$  umschließen, ist daher:

$$(14) \quad \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_2}{V}.$$

Die Summe von (13) und (14), mit  $\delta_{12} do$  multipliziert, ergibt den umschlossenen Teil von  $\delta_{12} do$ . Führt man diesen Wert in (12) ein, und multipliziert man diese Gleichung noch mit  $N_1$ , der Anzahl der hervorgehobenen Moleküle, so ist  $N_1 dN_{12}$  die Anzahl der ungleichartigen Molekülpaare, bei denen die Entfernung der Mittelpunkte zwischen  $\sigma$  und  $\sigma + \delta_{12}$  liegt. Man erhält:

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4 \pi \sigma^2 \delta_{12} N_1 N_2 \left( 1 - \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_1}{V} \right. \\ \left. - \left\{ \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 - \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \right\} \frac{N_2}{V} \right) \\ N_1 dN_{12} = \frac{\quad}{V - \frac{4}{3} \pi \sigma^3 N_1 - \frac{4}{3} \pi \sigma_2^3 N_2} \end{array} \right.,$$

oder:

$$(16) \quad \left\{ \begin{array}{l} N_1 dN_{12} = \frac{4 \pi \sigma^2 \delta_{12} N_1 N_2}{V} \left\{ 1 + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^4}{4\sigma} \right] \frac{N_1}{V} \right. \\ \left. + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^4}{4\sigma} \right] \frac{N_2}{V} \right\}. \end{array} \right.$$

Dieser Ausdruck ändert sich nicht, wie es sein muß, falls man  $N_1$  mit  $N_2$  und gleichzeitig  $\sigma_1$  mit  $\sigma_2$  vertauscht.

Das Virial der elastischen Abstoßungskräfte berechnet sich jetzt in ganz analoger Weise wie im Fall eines einzigen Stoffs (vgl. Boltzmann, Gastheorie 2. Teil. § 52). Man findet

$$(17) \left\{ \begin{aligned} \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) &= \frac{N_1 dN_{11}}{2\delta_1} \sigma_1 \int_{\sigma_1 - \epsilon_1}^{\sigma_1} f_{11}(r) e^{-2h \int_r^{\infty} f_{11}(r) dr} dr \\ &+ \frac{N_2 dN_{22}}{2\delta_2} \sigma_2 \int_{\sigma_2 - \epsilon_2}^{\sigma_2} f_{22}(r) e^{-2h \int_r^{\infty} f_{22}(r) dr} dr \\ &+ \frac{N_1 dN_{12}}{\delta_{12}} \sigma \int_{\sigma - \epsilon_{12}}^{\sigma} f_{12}(r) e^{-2h \int_r^{\infty} f_{12}(r) dr} dr. \end{aligned} \right.$$

Hier ist  $f_{11}(r)$  die Abstoßungskraft, die zwischen zwei Molekülen des ersten Gases beim Zusammenstoß wirksam ist,  $f_{22}(r)$  bzw.  $f_{12}(r)$  haben die entsprechende Bedeutung für zwei Moleküle des zweiten Gases bzw. für zwei verschiedenartige Moleküle.  $\sigma_1 - \epsilon_1$  ist die kleinste Distanz, bis zu der die Mittelpunkte der Moleküle der ersten Substanz sich beim Zusammenprall nähern;  $\epsilon_2$  und  $\epsilon_{12}$  haben analoge Bedeutung. Die Größe  $h$  hängt mit der lebendigen Kraft zusammen durch die Beziehung:

$$(18) \quad \frac{1}{2h} = \frac{\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} = \frac{\mu_2 \overline{c_2^2}}{3}.$$

Setzt man in (17) für  $N_1 dN_{11}/2$ ,  $N_2 dN_{22}/2$ ,  $N_1 dN_{12}$  ihre Werte aus (9), (10) und (16) ein und beachtet man, daß vgl. Boltzmann, Gasth., 2. Teil, p. 151)

$$\int_{\sigma_1 - \epsilon_1}^{\sigma_1} f_{11}(r) e^{-2h \int_r^{\infty} f_{11}(r) dr} dr = \frac{1}{2h} = \frac{\mu_1 \overline{c_1^2}}{3} = \frac{\mu_2 \overline{c_2^2}}{3}$$



ist, so folgt:

$$\begin{aligned} & \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ &= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi \left[ \frac{4}{3} \sigma^3 - \sigma_2 \sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12} \right] \frac{N_1}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V} \left\{ 1 + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_1^3 - \frac{\sigma_1^3}{4\sigma} \right] \frac{N_1}{V} + \pi \left[ \frac{2}{3} \sigma_2^3 - \frac{\sigma_2^3}{4\sigma} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3}, \end{aligned}$$

oder

$$(19) \left\{ \begin{aligned} & \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ &= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi \left[ \frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi \left[ \frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_2 \sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12} \right] \frac{N_1}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3}. \end{aligned} \right.$$

Setzt man in den eckigen Klammern für  $\sigma$  seinen Wert  $(\sigma_1 + \sigma_2)/2$  ein, so ergibt sich:

$$(20) \left\{ \begin{aligned} & \sum \sum r_{hk} f_{hk}(r_{hk}) \\ &= \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{4\pi\sigma^3 N_1 N_2}{V} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &+ \frac{2\pi^2 N_1 N_2}{V^2} \left[ \frac{1}{24} N_1 \sigma_1^6 + \frac{1}{24} N_2 \sigma_2^6 + \frac{1}{3} \sigma_1^3 \sigma_2^3 (N_1 + N_2) \right. \\ &\left. + \frac{1}{4} \sigma_1^5 \sigma_2 N_1 + \frac{1}{4} \sigma_1 \sigma_2^5 N_2 + \frac{5}{8} \sigma_1^4 \sigma_2^2 N_1 + \frac{5}{8} \sigma_1^2 \sigma_2^4 N_2 \right] \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3}. \end{aligned} \right.$$

Der Ausdruck (19) bzw. (20) ist in die Zustandsgleichung (4) einzusetzen. In (20) sind die Glieder von der Ordnung  $\sigma_1^6 N_1^2/V^2$  hier zum ersten Male berechnet, vernachlässigt man diese Glieder und behält nur die von der Ordnung  $\sigma_1^3 N_1/V$  bei, so ist (20) identisch mit dem von H. A. Lorentz<sup>1)</sup> für das Virial

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann. 12. p. 127. 1881.

erhaltenen Wert. Für  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$  und  $\mu_1 = \mu_2$  geht (20) über in den bekannten Ausdruck für das Virial bei einem einzigen Stoff. Wir dürfen, wie erwähnt, erwarten, daß die Zustandsgleichung für ein Gemisch, bei deren Ableitung wir jetzt stehen, nur für den Fall gültig ist, wo beide Komponenten einatomig sind. Wir wollen nun annehmen, für die beiden einatomigen Komponenten im reinen Zustand seien die Isothermen experimentell bestimmt; es dürfen dann die Konstanten in den Zustandsgleichungen für die beiden Komponenten als bekannt angesehen werden, also insbesondere die Größen  $m_1$ ,  $m_2$ , sowie

$$\frac{2}{3} \frac{\pi \sigma_1^3}{\mu_1} = b_{11} \quad \text{und} \quad \frac{2}{3} \frac{\pi \sigma_2^3}{\mu_2} = b_{22}.$$

Wir wollen ferner annehmen, daß im Gemisch die Massen beider Stoffe gegeben sind, und also auch die Größen  $n_1$  und  $n_2$ . Das eben berechnete Virial läßt sich, wie wir jetzt zeigen wollen, durch  $V$ ,  $T$  und die bekannten Konstanten  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $b_{11}$  und  $b_{22}$  ausdrücken, es läßt sich also für jedes Wertepaar  $T$ ,  $V$  numerisch berechnen. Es wird genügen, den Beweis für einige der in (20) auftretenden Glieder durchzuführen. So ist z. B.:

$$\begin{aligned} \frac{2 \pi \sigma_1^3 N_1^2}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi \sigma_1^3 N_1}{V} \right\} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ = \frac{3 b_{11} n_1 m_1}{V} \left\{ 1 + \frac{5}{8} \frac{b_{11} n_1 m_1}{V} \right\} n_1 R T. \end{aligned}$$

Ferner ergibt sich, da

$$\sigma = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{b_{11} \mu_1}{\pi}} + \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{b_{22} \mu_2}{\pi}} \right\}$$

ist:

$$\frac{4 \pi \sigma^3 N_1 N_2}{V} \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} = \frac{\pi}{2V} \left\{ \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{b_{11} m_1 n_1 n_2}{\pi}} + \sqrt[3]{\frac{3}{2} \frac{b_{22} m_2 n_2 n_1}{\pi}} \right\}^3 R T.$$

Weiter folgt:

$$\begin{aligned} \frac{2 \pi^2 N_1 N_2}{V^2} \frac{1}{24} N_1 \sigma_1^6 \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} &= \frac{3}{16} \frac{b_{11}^2}{V^2} m_1^2 n_1^2 n_2 R T, \\ \frac{2 \pi^2 N_1 N_2}{V^2} \frac{N_1}{4} \sigma_1^5 \sigma_2 \frac{\mu_1 \bar{c}_1^2}{3} \\ &= \frac{9 b_{11}}{8 V^2} (b_{11} m_1 n_1)^{2/3} (b_{22} m_2 n_2)^{1/3} m_1 n_1 n_2^{2/3} n_1^{1/3} R T. \end{aligned}$$

In analoger Weise lassen sich auch die übrigen Glieder in (20) durch  $V$ ,  $T$  und die bekannten Konstanten ausdrücken.

Wir gehen jetzt dazu über, das Virial der Anziehungskräfte, also die Größe  $\sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk})$  in (4) zu berechnen. Wir haben zu dem Zweck die Methode von Boltzmann im zweiten Teil seiner Gastheorie, § 53, auf ein Gemisch zu erweitern. Ist  $F_{11}(r)$  die Kraft zwischen zwei Molekülen der ersten Substanz,  $F_{22}(r)$  die zwischen zwei Molekülen der zweiten und  $F_{12}(r)$  die zwischen einem Molekül des ersten und einem des zweiten Gases, so folgt:

$$(21) \quad \begin{cases} - \sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}) = - \sum \sum r_{hk} F_{11}(r_{hk}) \\ - \sum \sum r_{hk} F_{22}(r_{hk}) - \sum \sum r_{hk} F_{12}(r_{hk}). \end{cases}$$

Zur Berechnung der zwei ersten Glieder lassen sich die Boltzmannschen Überlegungen ohne weiteres benutzen. Es ergibt sich so:

$$(22) \quad \begin{cases} \sum \sum r_{hk} F_{11}(r_{hk}) = + 3 a_{11} \frac{\mu_1^2 N_1^2}{V}, \\ \sum \sum r_{hk} F_{22}(r_{hk}) = + 3 a_{22} \frac{\mu_2^2 N_2^2}{V}, \end{cases}$$

wobei  $a_{11}$  und  $a_{22}$  zwei Konstanten sind, sie entsprechen der Konstanten  $a$  der van der Waalsschen Gleichung für einen einzigen Stoff und zwar ist

$$3 a_{11} = \frac{1}{2 \mu_1^2} \int d\omega r F_{11},$$

$$3 a_{22} = \frac{1}{2 \mu_2^2} \int d\omega r F_{22},$$

wobei  $d\omega$  ein Volumelement im Gefäß ist. Auch die Ermittlung von  $\sum \sum r_{hk} F_{12}(r_{hk})$  geschieht ganz analog. Man hat zu dem Zweck zwei Volumelemente  $d\omega$  und  $d\omega'$  zu betrachten. Im ersten fassen wir nun die Moleküle der ersten Substanz, im zweiten nur die der zweiten ins Auge. Das Virial dieser beiden Gruppen ist:

$$(23) \quad - \frac{\mu_1 N_1 \mu_2 N_2}{\mu_1 \mu_2 V^2} d\omega d\omega' r F_{12}(r),$$

falls  $r$  die Entfernung von  $d\omega$  nach  $d\omega'$  ist. Integriert man nach  $d\omega$ , so folgt, da  $F_{12}(r)$  in einiger Entfernung von  $d\omega$  unmerklich ist, daß

$$\frac{1}{\mu_1 \mu_2} \int d\omega r F_{12}(r) = + 6 a_{12},$$

für alle Elemente  $do$  eine Konstante ist. Durch Integration von (23) nach  $do$  über das ganze Volumen erhält man schließlich:

$$(24) \quad - \sum \sum r_{hk} F_{12}(r_{hk}) = - 6 \frac{\mu_1 N_1 \mu_2 N_2}{V} a_{12}.$$

Das ganze Virial der Anziehungskräfte wird daher, mit Rücksicht auf  $\mu_1 N_1 = m_1 n_1$ ,  $\mu_2 N_2 = m_2 n_2$

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} & - \sum \sum r_{hk} F_{hk}(r_{hk}) = \\ & - 3 \left\{ \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_2^2 + 2 a_{12} m_1 n_1 m_2 n_2}{V} \right\}. \end{aligned} \right.$$

Sind für die beiden Komponenten die Isothermen bekannt und also die Konstanten  $m_1$ ,  $m_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  sowie  $a_{11}$ ,  $a_{22}$  gegeben, sind ferner für das Gemisch  $n_1$  und  $n_2$  ermittelt, so kann für jeden Zustand das Virial der Anziehungskräfte berechnet werden, falls man die Größe  $a_{12}$  den Beobachtungen entnimmt. Der Wert von  $a_{12}$  läßt sich nur dann theoretisch bestimmen, falls man über  $F_{11}$ ,  $F_{12}$ ,  $F_{22}$  eine geeignete Annahme macht. Setzt man z. B.

$$(26) \quad \left\{ \begin{aligned} F_{11} &= \mu_1^2 \varphi(r), \\ F_{22} &= \mu_2^2 \varphi(r), \\ F_{12} &= \mu_1 \mu_2 \varphi(r), \end{aligned} \right.$$

wo  $\varphi(r)$  in allen drei Gleichungen dieselbe Funktion von  $r$  ist, so wird

$$(27) \quad a_{11} : a_{22} : a_{12} = 1 : 1 : 1.$$

In diesem Falle läßt sich also  $a_{12}$  aus  $a_{11}$  oder  $a_{22}$  berechnen. Die in den Gleichungen (26) bzw. (27) liegende Annahme ist bereits von Galitzine<sup>1)</sup> und Berthelot<sup>2)</sup> gemacht, sie hat sich bei Gemischen von mehratomigen Stoffen nicht bewährt.<sup>3)</sup> Da indessen die van der Waalsschen Voraussetzungen nur bei einatomigen Substanzen gültig sind, so kommen die Beziehungen (26) bzw. (27) nur hier in Betracht; es scheint mir von vornherein nicht ausgeschlossen, daß sie hier zutreffend sind, Beobachtungen über Gemenge einatomiger Gase liegen jedoch zurzeit nicht vor.

1) Fürst B. Galitzine, Wied. Ann. 41. p. 770. 1890.

2) D. Berthelot, Compt. rend. 126. p. 1856. 1898.

3) J. P. Kuenen, l. c. p. 98 u. 99.

Setzt man die Werte (19) und (25) für die beiden berechneten Viriale in (4) ein, so folgt mit Rücksicht auf (3)

$$(28) \quad \left\{ \begin{aligned} pV &= (n_1 + n_2) RT \\ &+ n_1 RT \frac{2\pi\sigma_1^3 N_1}{3V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_1^3 N_1}{V} + \pi \left[ \frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_1 \sigma^2 + \frac{\sigma_1^3}{12} \right] \frac{N_2}{V} \right\} \\ &+ n_2 RT \frac{2\pi\sigma_2^3 N_2}{3V} \left\{ 1 + \frac{5}{12} \frac{\pi\sigma_2^3 N_2}{V} + \pi \left[ \frac{8}{3} \sigma^3 - \frac{3}{2} \sigma_2 \sigma^2 + \frac{\sigma_2^3}{12} \right] \frac{N_1}{V} \right\} \\ &+ (n_1 + n_2) RT \frac{4\pi\sigma^3}{3V} \cdot \frac{N_1 N_2}{N_1 + N_2} \\ &- \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_2^2 + 2 a_{12} m_1 m_2 n_1 n_2}{V} \end{aligned} \right.$$

Dies ist die Zustandsgleichung für ein Gemisch zweier einatomiger Gase; sind die Isothermen der zwei Komponenten ermittelt, und sind  $n_1$  und  $n_2$  bekannt, so kann  $p$  nach (28) berechnet werden, falls man die in (26) ausgesprochene Annahme macht, anderenfalls ist noch die Konstante  $a_{12}$  experimentell zu bestimmen. Bei der Prüfung von (28) müßte man sich natürlich auf Werte von  $V$  beschränken, die etwas größer sind als das kritische Volumen, da sich sonst die bei der Ermittlung von (19) weggelassenen Glieder bemerkbar machen müssen, jedenfalls wird man (28) in einem solchen Zustandsgebiet anwenden dürfen, in dem starke Abweichungen vom Mariotte-Gay-Lussacschen Gesetz vorliegen.

Vernachlässigt man in (28) die Glieder von der Ordnung  $(\pi\sigma_1^3 N_1/V)^2$ , und setzt man noch

$$\frac{2\pi\sigma^3}{3\sqrt{\mu_1\mu_2}} = b_{12},$$

so kann die Zustandsgleichung in der Form geschrieben werden:

$$\begin{aligned} pV &= (n_1 + n_2) RT \\ &\left[ 1 + \frac{b_{11} m_1 \frac{n_1^2}{n_1 + n_2} + b_{22} m_2 \frac{n_2^2}{n_1 + n_2} + 2 b_{12} \sqrt{m_1 m_2} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}{V} \right] \\ &- \frac{a_{11} m_1^2 n_1^2 + a_{22} m_2^2 n_2^2 + 2 a_{12} m_1 m_2 n_1 n_2}{V}, \end{aligned}$$

oder, falls man

$$(29) \quad \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x \quad \text{und also} \quad \frac{n_1}{n_1 + n_2} = 1 - x,$$

$$(30) \quad v = \frac{V}{n_1 + n_2},$$

$$(31) \quad \begin{cases} b_x = b_{11} m_1 (1-x)^2 + b_{22} m_2 x^2 + 2 b_{12} \sqrt{m_1 m_2} (1-x)x, \\ a_x = a_{11} m_1^2 (1-x)^3 + a_{22} m_2^2 x^3 + 2 a_{12} m_1 m_2 (1-x)x \end{cases}$$

setzt,

$$(32) \quad p = \frac{RT}{v - b_x} - \frac{a_x}{v^2}.$$

In dieser Form wurde die Zustandsgleichung schon von van der Waals<sup>1)</sup> angegeben.

## II. Zur Thermodynamik der Gemische.

An erster Stelle wollen wir hier einen neuen und möglichst anschaulichen Beweis für die Bedingungen der Koexistenz mehrerer Phasen bei einem binären sowie bei einem ternären Gemisch geben, und zwar betrachten wir zunächst ein binäres Gemenge. Bezeichnet man mit  $\psi$  die freie Energie des ganzen Systems, und setzt man

$$(33) \quad \psi = \frac{\psi}{n_1 + n_2},$$

wobei also  $n_1 + n_2$  die Summe aller Moleküle des ganzen Systems ist, so ergibt sich, wie schon van der Waals<sup>2)</sup> zeigte, mit Benutzung von Gleichung (32):

$$(34) \quad \begin{cases} \psi = (1-x) RT \ln(1-x) + x RT \ln x - RT \ln(v - b_x) - \frac{a_x}{v} \\ \quad + \alpha + x\beta, \end{cases}$$

wobei  $\alpha$  und  $\beta$  nur von  $T$  aber nicht von  $v$  und  $x$  abhängen.

Für ein bestimmtes Gemisch ist zwar  $x$  eine Konstante, faßt man dagegen alle Gemische ins Auge, die man aus den zwei Komponenten herstellen kann, so durchläuft dabei wegen (29)  $x$  alle Werte zwischen 0 und +1, und  $\psi$  ist Funktion von  $x$ ,  $v$  und  $T$ . Betrachtet man hierin  $T$  als konstant, so wird die Abhängigkeit des  $\psi$  von  $x$  und  $v$  geometrisch durch eine Fläche in einem  $\psi x v$ -Koordinatensystem repräsentiert, und zwar liegt diese zuerst von van der Waals<sup>3)</sup> untersuchte „ $\psi$ -Fläche“ zwischen den Ebenen  $x=0$  und  $x=+1$ .

1) J. D. van der Waals, l. c. p. 3.

2) l. c. p. 8 u. 9.

3) l. c. p. 9, 10 u. 11.

Ihre Gestalt für einen hinreichend kleinen Wert von  $T$  ist aus Fig. 4 zu erkennen, in der außer den Grenzkurven in den Ebenen  $x=0$  und  $x=1$  noch mehrere Schnitte  $v = \text{const.}$ , sowie ein Schnitt  $x = \text{const.}$  gezeichnet sind. Man erkennt, daß die Fläche eine Einbuchtung oder Falte hat, die sich über die ganze Breite von  $x=0$  bis  $x=1$  hinzieht; es ist

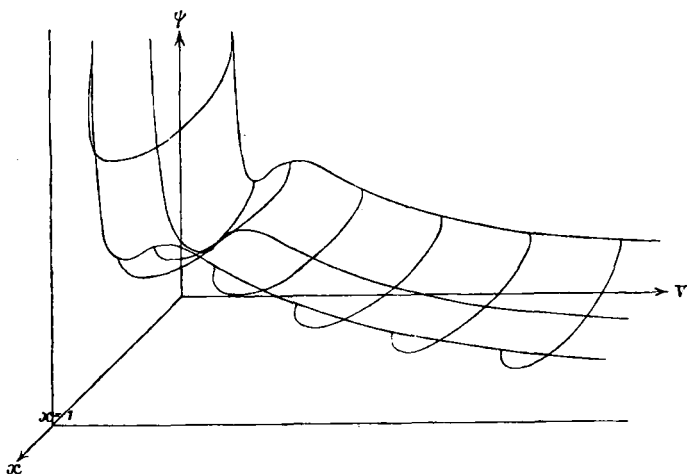


Fig. 4.

daher möglich, Doppeltangentialebenen für die Fläche zu konstruieren. Was die Gestalt der Fläche für einen größeren Wert von  $T$  betrifft, so verweisen wir auf die Bücher von van der Waals oder Kuenen. Bisher ist angenommen, daß beide Stoffe im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, trifft diese Voraussetzung nicht zu, so hat die  $\psi$ -Fläche im flüssigen Zustand, also in der Gegend der kleinen Volumina noch eine zweite Falte, welche im allgemeinen in die erste Falte einmündet (vgl. Fig. 4 in van der Waals' Kontinuität 2. Teil). Es existiert dann eine Tangentialebene, welche die Fläche in drei Punkten berührt, von denen einer dem Gaszustand und die zwei anderen dem flüssigen Zustand angehören.

Der Ausdruck (34) ist mit Hilfe der van der Waalschen Gleichung berechnet; aber auch ohne Benutzung derselben läßt sich, wie bekannt<sup>1)</sup>, die  $\psi$ -Fläche konstruieren.

1) J. P. Kuenen, l. c. p. 37.

Denn für den idealen Gaszustand läßt sich die Funktion  $\psi$  ermitteln, bestimmt man nun im übrigen Zustandsgebiet und zwar für mehrere Gemische, also für mehrere  $x$ , die Isothermen, so läßt sich mit Hilfe der bekannten thermodynamischen Beziehung  $(\partial \psi / \partial v)_{xT} = -p$  die Größe  $\psi$  empirisch berechnen in ihrer Abhängigkeit von  $x$  und  $v$ . Die nachfolgenden Untersuchungen, bei denen wir nur die ungefähre Gestalt der  $\psi$ -Fläche voraussetzen, sind daher unabhängig von der van der Waalsschen Zustandsgleichung.

Welche Gestalt hat nun die  $\psi$ -Fläche, wenn wir auch die festen Zustände mit in Betracht ziehen? Wir wollen uns dabei auf den Fall beschränken, wo nur die beiden reinen Komponenten als feste Körper auftreten. In der Ebene  $x=0$ , die der einen reinen Komponente entspricht, wird die  $\psi$ -Kurve die Gestalt der Fig. 5 haben; es ist hierbei angenommen, daß

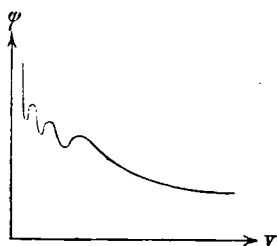


Fig. 5.

die Substanz im festen Zustand in zwei Modifikationen auftritt, welche durch die beiden nach unten gerichteten Zacken repräsentiert werden, die sich an die Gegend des flüssigen Zustandes anreihen. Man erkennt auch ohne weiteres, wie die  $\psi$ -Kurve aussehen würde, falls noch mehr feste Aggregatzustände vorhanden sind.

Ganz analog ergibt sich in der Ebene  $x=1$  die  $\psi$ -Kurve der anderen reinen Komponente. Da in den festen Zuständen nur die beiden reinen Komponenten auftreten sollen, so ist jede für ein konstantes  $x$  gezeichnete  $\psi$ -Kurve, bei der  $x$  zwischen 0 und 1 liegt, nicht auf den festen Zustand auszudehnen, sondern sie hat dieselbe Gestalt wie in Fig. 4, nur ist hier eventuell noch die zweite Falte hinzuzudenken. Es steht übrigens auch der Annahme nichts im Wege, daß bei der einen Komponente in den festen Zuständen  $x$  nicht nur den Wert  $x=0$  annehmen darf, sondern auch solche Werte, die ein klein wenig größer als 0 sind. Analog dürfen wir uns denken, daß bei der anderen Komponente, wenn sie als fester Körper auftritt, auch Werte von  $x$  vorkommen, die ein klein wenig kleiner als 1 sind. Den Übergang flüssig-fest, sowie den von einem festen Zustand zu



einem anderen denken wir uns kontinuierlich, unserer Meinung nach steht dieser Ansicht zurzeit nichts im Wege, wir betonen aber ausdrücklich, daß die folgenden Untersuchungen auch mit einem diskontinuierlichen Übergang in den angegebenen Fällen verträglich sind.

Nach diesen Vorbereitungen wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht mehrerer Phasen bei einem binären Gemisch ableiten. Wir gehen dazu aus von dem bekannten Satz, daß, falls sich unser System in einem Raum von unveränderlichem Volumen befindet, unter allen Zuständen, die bei konstant gehaltener Temperatur möglich sind, derjenige dem Gleichgewicht entspricht, der durch ein Minimum der freien Energie ausgezeichnet ist. Bezeichnet man mit  $\Psi$  die freie Energie des ganzen Systems, mit  $\Psi'$  die der ersten Phase, mit  $\Psi''$  die der zweiten usw., so ist:

$$(35) \quad \Psi = \Psi' + \Psi'' + \Psi''' + \dots$$

In der ersten Phase seien  $n_1'$  Moleküle der ersten Komponente und  $n_2'$  Moleküle der zweiten,  $n_1''$  und  $n_2''$  mögen die analoge Bedeutung für die zweite Phase haben. Wir setzen zur Abkürzung

$$\frac{\Psi'}{n_1' + n_2'} = \psi' \quad \frac{\Psi''}{n_1'' + n_2''} = \psi''$$

und

$$\frac{\Psi}{n_1 + n_2} = \psi,$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Gesamtzahl aller Moleküle der ersten bzw. zweiten Substanz darstellt. Es ist also:

$$(36) \quad \begin{cases} n_1 = n_1' + n_1'' + n_1''' + \dots \\ n_2 = n_2' + n_2'' + n_2''' + \dots \end{cases}$$

Ferner ist:

$$(37) \quad \psi = \frac{(n_1' + n_2')\psi' + (n_1'' + n_2'')\psi'' + \dots}{n_1 + n_2}.$$

Bezeichnet  $\psi_0$  den Wert von  $\psi$  in der Ruhelage, und bezieht sich  $\psi_1$  auf irgend eine andere Lage, so muß

$$(38) \quad \psi_1 - \psi_0 > 0$$

sein. Diese Gleichung muß für sämtliche Lagen 1 erfüllt sein, vorausgesetzt, daß folgende Nebenbedingungen erfüllt sind:

1. In jeder Lage 1 muß die Temperatur  $T$  denselben Wert haben wie in der Ruhelage 0.

2. Die Summe aller Moleküle beider Stoffe muß in der Lage 1 stets ebenso groß sein wie in der Lage 0, d. h.

$$(39) \quad n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \dots = k_1,$$

wobei  $k_1$  eine Konstante ist.

3. Setzt man zur Abkürzung

$$(40) \quad x = \frac{n_2}{n_1 + n_2}, \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''}, \quad \dots$$

so muß auch

$$x = \frac{(n_1' + n_2')x' + (n_1'' + n_2'')x'' + \dots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \dots}$$

für die Lagen 1 und 0 gleich, nämlich  $= k_2$ , sein, wobei  $k_2$  der Betrag von  $x$  ist, d. h.

$$(41) \quad x = \frac{(n_1' + n_2')x' + (n_1'' + n_2'')x'' + \dots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \dots} = k_2.$$

4. Ferner muß noch das Gesamtvolumen  $V$  und also auch

$$v = \frac{V}{n_1 + n_2}$$

in den Lagen 0 und 1 denselben Wert, er sei  $k_3$ , haben. Setzt man

$$(42) \quad v' = \frac{V'}{n_1' + n_2'}, \quad v'' = \frac{V''}{n_1'' + n_2''}, \quad \dots$$

wobei  $V', V'', \dots$  die Volumina der einzelnen Phasen sind, so läßt sich die letzte Bedingung folgendermaßen schreiben:

$$(43) \quad v = \frac{(n_1' + n_2')v' + (n_1'' + n_2'')v'' + \dots}{n_1' + n_2' + n_1'' + n_2'' + \dots} = k_3.$$

5. Endlich sind noch die eben schon genannten Beziehungen zwischen den Molekülzahlen und  $x', x'', \dots$  zu beachten

$$x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''}.$$

Denkt man sich in (34) bzw. in dem aus den Beobachtungen für  $\psi$  gewonnenen Ausdruck für  $T$  den Wert eingesetzt, der der Temperatur des Systems entspricht, und konstruiert man die zugehörige  $\psi$ -Fläche, so stellen die Wertetripel  $v', x', \psi; v'', x'', \psi; \dots$  die die einzelnen Phasen repräsentieren, Punkte dieser  $\psi$ -Fläche dar. Wir denken uns jetzt unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen  $v', x', \psi;$

$v'', x'', \psi''; \dots$  gegeben und ebenso  $n_1' + n_2', n_1'' + n_2'', \dots$  und fragen, wie konstruiert man den Punkt  $v, x, \psi$ , der sich auf das ganze System bezieht? Dies geschieht gemäß der Gleichungen (37), (41) und (43). Wir erkennen, daß  $v, x$  und  $\psi$  von den Massen der einzelnen Phasen nicht abhängen, sondern nur von den Moleküllzahlen. Wir wollen daher von den wirklichen Massen der einzelnen Phasen absehen und uns statt dessen fingierte Massen denken, und zwar in der ersten Phase eine Masse gleich  $n_1' + n_2'$ , in der zweiten die Masse  $n_1'' + n_2''$ , usw. Wir erkennen dann, daß  $v, x, \psi$  nach der Schwerpunktskonstruktion erhalten wird.

Wir wollen nun einmal eine spezielle Lage des Systems ins Auge fassen, und zwar soll das Gemisch dabei aus zwei Phasen bestehen, die wir in der folgenden Weise bestimmen wollen. In der  $xv$ -Ebene und zwar im Punkte  $x = k_2, v = k_3$ , dessen Koordinaten durch (41) und (43) gegeben sind, errichten wir zunächst eine Senkrechte. Die zwei Phasen sollen durch die Berührungspunkte ein und derselben Doppeltangentialebene an die  $\psi$ -Fläche repräsentiert werden und zwar derjenigen,

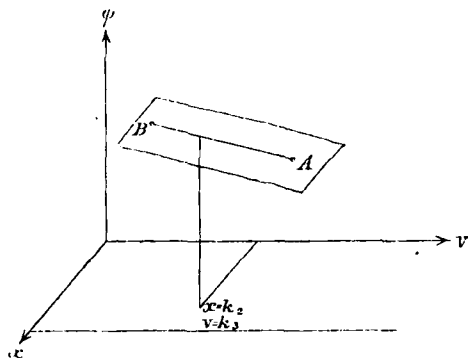


Fig. 6.

bei der die Verbindungslinie der Berührungspunkte  $x' \psi'$  und  $x'' \psi''$  die in  $x = k_2, v = k_3$  errichtete Senkrechte trifft. Die in Fig. 6 gezeichnete Ebene stellt diese Doppeltangentialebene dar,  $A$  und  $B$  sind die Berührungspunkte. Bei dieser Wahl ist die erste Nebenbedingung erfüllt. Wählt man nun die Verhältnisse

$$\frac{n_1'}{n_2'}, \quad \frac{n_1''}{n_2''} \quad \text{so, daß} \quad x' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2'}, \quad x'' = \frac{n_2''}{n_1'' + n_2''},$$

wobei  $x'$  und  $x''$  in der eben angegebenen Weise bestimmt sind, so ist auch der letzten der Nebenbedingungen genügt. Natürlich sind hiermit die 4 Größen  $n_1'$ ,  $n_2'$ ,  $n_1''$ ,  $n_2''$  noch nicht vollkommen bestimmt; wir dürfen und wollen daher einmal die Summe  $n_1' + n_2' + n_1'' + n_2''$  so wählen, wie es Bedingung 2 vorschreibt und außerdem soll auch die Bedingung 3 erfüllt sein. Damit sind die Moleküllzahlen bestimmt und außerdem ist auch der letzten der noch zu befriedigenden Bedingungen, nämlich 4, genügt; denn Gleichung (41) läßt sich in die Form bringen

$$(n_1' + n_2')(x' - x) + (n_1'' + n_2'')(x'' - x) = 0,$$

wobei  $x = k_2$  zu setzen ist. Da nun

$$\frac{x' - x}{x - x''} = \frac{v' - v}{v - v''}$$

für  $x = k_2$ ,  $v = k_3$ , so ist auch

$$(n_1' + n_2')(v' - v) + (n_1'' + n_2'')(v'' - v) = 0,$$

was mit (43) identisch ist.

Wenn die Phasen in der eben angegebenen Weise gewählt sind, so sagen wir, das System befindet sich in der Lage  $\alpha$ . Wir denken uns nun eine beliebige andere Lage des Systems, die Lage  $\beta$ , in der aber wieder die Nebenbedingungen erfüllt sein sollen. Die Anzahl der Phasen braucht jetzt nicht gleich 2 zu sein, sondern sie darf größer sein. Der ersten Phase entspricht der Punkt  $x' v' \psi'$ , die zweite Phase wird durch  $x'' v'' \psi''$  repräsentiert usw. Natürlich haben jetzt  $x'$ ,  $v'$ ,  $\psi'$ ;  $x''$ ,  $v''$ ,  $\psi''$ ; ... andere Werte als die ebenso bezeichneten Größen bei der Lage  $\alpha$ . Auch in der Lage  $\beta$  liegt jeder der Punkte  $x'$ ,  $v'$ ,  $\psi'$ ;  $x''$ ,  $v''$ ,  $\psi''$ ; ... auf der  $\psi$ -Fläche und zwar oberhalb der Tangentialebene der Fig. 6, da diese vollständig unterhalb der Fläche verläuft. Es muß also auch der nach der Schwerpunktskonstruktion zu gewinnende Punkt  $x v \psi$  in der Lage  $\beta$  oberhalb der Tangentialebene liegen, und zwar auf der in  $x = k_2$ ,  $v = k_3$  errichteten Senkrechten, wie aus den Nebenbedingungen 3 und 4 folgt. Wir erkennen also, in der Lage  $\beta$  hat  $\psi$  einen größeren Wert als in der Lage  $\alpha$ , die Lage  $\alpha$  entspricht dem Minimum von  $\psi$ , sie ist also identisch mit der Ruhelage 0.

Drückt man die Bedingungen für die Ruhelage analytisch aus, so erhält man die schon von van der Waals aufgestellten Beziehungen

$$(44) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial \psi'}{\partial x'} \right)_{v', T} = \left( \frac{\partial \psi''}{\partial x''} \right)_{v'', T}, \quad \left( \frac{\partial \psi'}{\partial v'} \right)_{x', T} = \left( \frac{\partial \psi''}{\partial v''} \right)_{x'', T}, \\ \psi' - v' \left( \frac{\partial \psi'}{\partial v'} \right)_{x', T} - x' \left( \frac{\partial \psi'}{\partial x'} \right)_{v', T} = \psi'' - v'' \left( \frac{\partial \psi''}{\partial v''} \right)_{x'', T} \\ \quad - x'' \left( \frac{\partial \psi''}{\partial x''} \right)_{v'', T}. \end{array} \right.$$

Die beiden ersten Gleichungen sagen aus, daß die Tangentialebenen in  $A$  und  $B$  parallel sind und nach der dritten ist das auf der  $\psi$ -Achse von den zwei Tangentialebenen abgeschlagene Stück gleich lang. Die zwei Tangentialebenen sind also identisch. Zu den Beziehungen (44) treten natürlich noch die Nebenbedingungen. Man erkennt auch ohne weiteres, wie die Verhältnisse in dem Fall liegen, wo sich das Gemisch in der Ruhelage in 3 oder 4 Phasen spaltet. Die vorangehenden Betrachtungen gelten auch für das Gleichgewicht flüssig-fest sowie für das zweier fester Modifikationen.

Für einen einzigen Stoff spezialisieren sich die vorangehenden Betrachtungen dahin, daß an Stelle der  $\psi$ -Fläche eine  $\psi$ -Kurve tritt, und koexistierende Phasen werden durch die Berührungspunkte der Doppeltangentiale dargestellt.

Eine analoge Rolle wie der  $\psi$ -Fläche bei einem binären Gemisch kommt nach van der Waals<sup>1)</sup> der  $\zeta$ -Fläche bei einem ternären Gemenge zu. Das thermodynamische Potential  $\zeta$  ist definiert durch  $\zeta = \psi + p v$ . Sind  $n_1, n_2, n_3$  die Moleküllzahlen der einzelnen Stoffe und setzt man

$$x = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_3}, \quad y = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3},$$

so ist  $\zeta$  Funktion von  $x, y, T$  und  $p$ , also

$$\zeta = \zeta(x, y, T, p).$$

Stellt man diese Beziehung, in der man  $p$  und  $T$  als konstant ansieht, graphisch dar, so erhält man die  $\zeta$ -Fläche. Die Gleichgewichtsbedingungen lassen sich, wie man ohne weiteres

1) J. D. van der Waals, Kon. Akad. v. Wetensch. te Amsterdam. March 20. 1902. p. 448.

erkennt, in analoger Weise ableiten wie bei einem binären Gemisch.

Kuenen<sup>1)</sup> leitet die Gleichgewichtsbedingungen auf Grund der Phasenregel ab, wir dagegen können umgekehrt aus den Gleichgewichtsbedingungen die Phasenregel beweisen, allerdings gelingt das nur für die eben betrachteten Fälle, also nur bei einem einzigen Stoff sowie bei den binären und ternären Gemischen. Wir nehmen zunächst an, daß nur ein einziger Stoff vorhanden ist, die zugehörige  $\psi$ -Kurve ist in Fig. 7 gezeichnet,

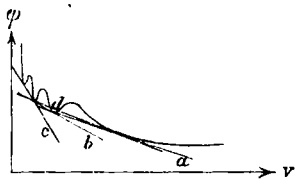


Fig. 7.

es ist hier ebenso wie in Fig. 5 angenommen, daß zwei feste Modifikationen vorhanden sind, existiert nur eine oder sind mehr als zwei vorhanden, so lassen sich die nachfolgenden Betrachtungen auch anwenden, sie gelten ferner auch dann, wenn für einen oder mehrere der festen Zustände das Volumen

größer ist als das des flüssigen Gebietes. Wir ändern jetzt die Temperatur allmählich, denken uns zu jedem Wert von  $T$  die zugehörige  $\psi$ -Fläche konstruiert und betrachten die Richtungsänderungen, die dabei die Doppeltangenten erfahren. Wenn die Tangenten  $a$  und  $c$  parallel sind, so werden sie doch nicht identisch sein, sondern die eine wird oberhalb der anderen liegen, und die den zugehörigen 4 Berührungspunkten entsprechenden Phasen können also nicht gleichzeitig koexistieren. Wenn dagegen die Tangenten  $c$  und  $b$  oder  $d$  und  $b$  gleiche Richtung haben, so sind sie identisch und ihre Berührungspunkte entsprechen 3 Phasen, die miteinander im Gleichgewicht sind. Wir wollen zwei solche Tangenten, die sich so verhalten wie  $c$  und  $b$  oder  $b$  und  $d$  als benachbart bezeichnen. Wir betrachten nun irgend zwei benachbarte Tangenten, z. B.  $b$  und  $c$ ; um den Wert von  $T$  zu finden, für den sie identisch werden, braucht man nur die Gleichung, welche ausdrückt, daß die Richtungen von  $b$  und  $c$  gleich sein wollen, nach  $T$  aufzulösen. Will man diese Beziehung wirklich aufstellen, so muß man die Zustandsgleichung auch für

1) J. P. Kuenen, l. c. p. 81 u. 208.

die festen Zustände kennen. Es genügt jedoch für das Folgende, daß eine Beziehung der angegebenen Art wirklich existiert, ihre Lösung sei  $T_1$ . Freilich können wir ohne Benutzung der Zustandsgleichung nicht entscheiden, ob  $T_1$  reell und positiv ist; nur wenn  $T_1$  reell und  $> 0$  ist, tritt die Koexistenz der 3 Phasen bei einer physikalisch möglichen Temperatur ein; während sonst nur das Gleichgewicht zweier Phasen realisierbar ist. Daß bei der Temperatur  $T_1$  außer der Tangente  $c$  noch eine andere Tangente mit  $b$  identisch wird, ist natürlich ausgeschlossen. Bei einem einzigen Stoff können also höchstens 3 Phasen im Gleichgewicht nebeneinander bestehen. Ganz analog ergibt sich durch Betrachtung der  $\psi$ -Fläche, daß bei einem binären Gemisch höchstens 2 benachbarte Tangentialebenen zusammenfallen können, jede derselben berührt die Fläche in 3 Punkten, die 6 Berührungspunkte gehen jedoch in 4 über, in dem Moment, wo die Tangentialebenen identisch werden. Die Maximalzahl koexistierender Phasen ist also 4. Bei einem ternären Gemisch läßt es sich durch Änderung des Druckes und der Temperatur erreichen, daß höchstens 5 Phasen nebeneinander bestehen. Damit ist die Phasenregel bewiesen.

Kann es nun vorkommen, daß die Maximalzahl koexistierender Phasen nicht erreicht wird? Betrachten wir den Fall eines einzigen Stoffs. Wir denken uns die Zustandsfläche, also die Beziehung zwischen  $p$ ,  $V$  und  $T$  konstruiert und projizieren die verschiedenen Grenzkurven auf die  $p$ - $T$ -Ebene. Wenn nun die Projektionen dieser Kurven z. B. die Gestalt der Linien  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  in Fig. 8 haben, so ist das Gleichgewicht dreier Phasen ausgeschlossen;  $\alpha$  entspricht natürlich der Verdampfungskurve,  $\beta$  der Schmelzkurve und  $\gamma$  der Verwandlungskurve fest fest. Bakhuis Roozeboom<sup>1)</sup> hält es nicht für unmöglich, daß die Verhältnisse so liegen, wie in der letzten Figur, auch mir scheint dies nicht ausgeschlossen zu sein. Etwas Bestimmtes

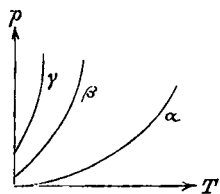


Fig. 8.

1) B. Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. Braunschweig 1901. 1. Hft. p. 93.

läßt sich natürlich nicht sagen, solange man die Zustandsgleichung für den festen Zustand nicht kennt.

Wir gehen nun zum Schluß auf die Frage nach der Gestalt der praktischen Isothermen eines binären Gemisches ein. Diese Aufgabe ist, falls beide Komponenten im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, schon gelöst<sup>1)</sup>, wir beschäftigen uns daher gleich mit dem Fall, wo die zwei Stoffe als Flüssigkeiten nicht vollkommen mischbar sind. Auf der  $\psi$ -Fläche existiert dann eine dreifache Tangentialebene, die in den Punkten 1, 2, 3 (siehe Fig. 9) berührt. Die Kurven 1  $F$  3, 3  $F_1$  2 und 2  $B$   $A$  1 sind die Binodalkurven, also der Ort der

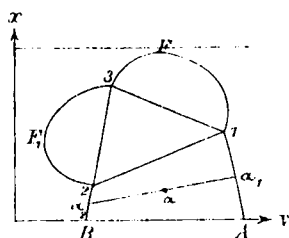


Fig. 9.

Berührungspunkte der Doppeltangentialebenen. Wir betrachten nun ein beliebiges Gemisch, das sich aber in einem solchen Zustande z. B. in  $\alpha$  befinden soll, daß es sich in zwei Phasen  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  spaltet. Der Punkt  $\alpha$  liegt auf der abwickelbaren Fläche, die von der Gesamtheit der Geraden gebildet wird, die die koexistierenden Phasen entsprechenden

Punkte verbinden. Wir bilden nun für diese abwickelbare Fläche und zwar im Punkte  $\alpha$  die Größe  $(\partial \psi / \partial v)_x$ , sie hat denselben Wert wie  $(\partial \psi / \partial v)_x$  gebildet für die Stelle  $\alpha_1$  oder  $\alpha_2$ ; denn die Punkte  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  liegen ja auf demselben von zwei benachbarten Geraden der abwickelbaren Fläche eingeschlossenen ebenen Streifen. Die Punkte  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  liegen nun bereits auf solchen Teilen der  $\psi$ -Fläche, die homogenen Zuständen entsprechen, für solche Zustände gilt aber die thermodynamische Formel  $(\partial \psi / \partial v)_x = -p$ ; da ferner für das System in  $\alpha$  der Druck ebenso groß ist wie der Druck in  $\alpha_1$ , so stellt die für die Stelle  $\alpha$  gebildete Größe  $-(\partial \psi / \partial v)_x$  den Druck in  $\alpha$  dar. Die Beziehung  $-(\partial \psi / \partial v)_x = p$  gilt also auch für die abwickelbare Fläche.

Wir betrachten jetzt ein solches Gemisch, dessen  $x$  so beschaffen ist, daß die Ebene  $x = \text{konst.}$  das Dreieck der Fig. 9 schneidet, doch möge  $x$  zunächst kleiner sein als das

1) Siehe J. P. Kuenen, l. c. p. 53.



von Punkt 1. Befindet sich das Gemisch in einem solchen Punkte  $x, v$ , in dem die Verflüssigung eben begonnen hat, und errichtet man in  $xv$  eine Senkrechte, so trifft diese in  $\beta$  die abwickelbare Fläche und in  $\beta'$  die nur den homogenen Zuständen entsprechende  $\psi$ -Fläche. Nun ist, wie aus der geometrischen Anschauung folgt,  $-(\partial \psi / \partial v)_x$  für  $\beta'$  größer als  $-(\partial \psi / \partial v)_x$  für  $\beta$ , es ist also der Druck  $p$  in  $\beta'$  größer als in  $\beta$ . Zeichnen wir also die theoretische und praktische Isotherme (siehe Fig. 10), so verläuft unmittelbar nach Beginn der Kondensation die prak-

tische Isotherme unterhalb der theoretischen. Liegen die Verhältnisse so wie in Fig. 9, so folgt aus den Konowalowschen Gesetzen, daß von Beginn  $a$  der Verflüssigung an bei Volumverkleinerung der Druck längs der praktischen Isotherme zunächst zunimmt bis zu dem Moment  $b$ , wo die 3. Phase erscheint, die in Fig. 9 durch 3

repräsentiert wird. Von jetzt an bleibt der Druck konstant bis zum Punkt  $c$ , also bis Phase 1 verschwunden ist. Hierauf steigt bei weiterer Volumverkleinerung die Isotherme rasch in die Höhe und mündet schließlich bei  $d$  in die theoretische Isotherme ein. Wenigstens in der Gegend unmittelbar bevor dies geschieht, muß die letztere unterhalb der beobachteten Kurve verlaufen, wie sich sofort aus der  $\psi$ -Fläche durch Deutung der Größe  $-(\partial \psi / \partial v)_x$  ergibt. Bei demjenigen Gemisch, dessen  $x$  gleich dem von Punkt 1 in Fig. 9 ist, ist das Stück  $ab$  der praktischen Isotherme auf die Länge Null zusammengeschrunpft. Dem Maxwell-Clausiussschen Kriterium zufolge müssen bei der Isotherme in Fig. 10 die Flächenstücke  $degcd$  und  $gfabg$  gleich sein.

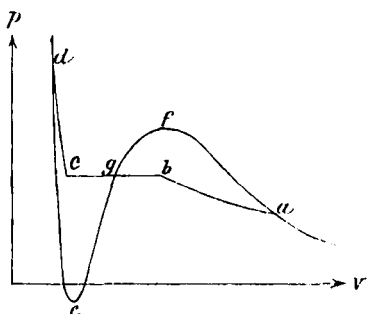


Fig. 10.

(Eingegangen 20. März 1908.)