

Das Gesetz physiko-chemischer Vorgänge¹⁾.

Von

Gilbert N. Lewis.

(Mit 3 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die vielseitige Anwendung der Thermodynamik auf die physikalische Chemie in den letzten Jahren hat zu einem Irrgarten mathematischer Ausdrücke geführt, der den Anfänger und sogar den Eingeweihten verwirrt. Der grösste Teil dieser physikochemischen Formeln basiert nicht auf den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik allein, sondern auch auf dem einen oder anderen empirischen Gesetze oder der Annäherung an ein solches und wird, da eine solche Regel niemals streng gültig ist, nur so lange nützlich sein, als das betrachtete System nicht zu sehr von gewissen idealen Bedingungen abweicht. Die Schwierigkeit, Gleichungen mathematisch zu behandeln, die nicht vollständig genau sind, ist wahrscheinlich der Hauptgrund für das völlig getrennte Vorhandensein einer grossen Anzahl von Formeln, die, trotzdem sie nicht identisch sind, eine beunruhigend ähnliche Form haben. Es erschien wahrscheinlich, im Falle die gegenwärtigen Formeln in irgend einer Art durch eine ganz genaue ersetzt werden könnten, ohne dass dabei ihre konkrete Bedeutung oder ihre unmittelbare Anwendbarkeit verloren ginge, dass dann diese genauen Gleichungen derart in ein System gebracht werden könnten, dass mit einem grossen Gewinn an Vereinfachung dort, wo jetzt eine Anzahl von unverbundenen Gleichungen im Gebrauche ist, eine einzige die gleichen Dienste thun würde. Unter diesem Gesichtspunkte ist die vorliegende Untersuchung begonnen worden und das mit dem unerwarteten Erfolge, dass ein Gesetz gefunden wurde, das einfach, genau, so allgemein, dass es in sich viele Gesetze zusammenfasste, und doch konkret genug ist, dass es ohne weiteres auf Einzelfälle angewandt werden kann. Die folgende Entwicklung wird sich auf vier Naturgesetze stützen und sonst auf keine andere Hypothese oder Annahme. Diese Gesetze sind folgende:

¹⁾ Die Abhandlung erscheint gleichzeitig in den Proc. of the Americ. Acad. Nach dem Manuskript des Verf. übersetzt von E. Brauer.

1. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik.
2. Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.
3. Jedes Gas nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert, nach welchem: $Pv = RT$ (1)
ist, wenn P der Druck, v das molekulare Volum, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist.

4. Jede Lösung nähert sich bei unendlicher Verdünnung einem Grenzwert, nach welchem: $\Pi v = RT$ (2)
ist, wenn Π den osmotischen Druck darstellt.

In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Gesetze erörtert werden, welchen solche Systeme unterliegen, die aus einem einzigen, chemisch einfachen Stoffe bestehen; in einer folgenden zweiten Abhandlung über diesen Gegenstand sollen die Gesetze studiert werden, welche für Gemische gelten.

I. Vereinfachung der Clausiusschen Formel.

Clausius zeigte, dass, wenn Q die Wärmeänderung in einem umkehrbaren Prozesse bedeutet, der zweite Hauptsatz der Thermodynamik durch die Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\frac{Q}{T} = \frac{dQ}{dT} \quad (3)$$

die für jeden umkehrbaren Kreisprozess gültig ist. Überdies zeigte er, dass dQ die Arbeit eines Kreisprozesses darstellt, da bei einem solchen keine Änderung der inneren Energie statthat, und dass, wenn der Prozess von der Art ist, dass das System eine bestimmte Volumänderung bei konstantem Drucke erfährt, und dass sonst keine Arbeit geleistet wird:

$$dQ = dP (V_1 - V_2)$$

ist, wo P den Druck und V_1 und V_2 das ursprüngliche und das schliessliche Volum darstellen. In dem speziellen Falle, wo das System aus einer Flüssigkeit und seinem Dampfe besteht, erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{Q}{T} = \frac{(v_1 - v_2) dp}{dT}$$

worin p den Dampfdruck, Q die gesamte Verdampfungswärme einer Grammmolekel und v_1 und v_2 die Molekularvolumen von Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Durch Umformung der Gleichung erhält man einen Ausdruck für die Änderung des Dampfdrucks mit Änderung der Temperatur:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{(v_1 - v_2) T} \quad (4)$$

Diese Gleichung von Clausius ist sowohl allgemein wie auch

genau. In der Praxis wird sie jedoch durch eine einfachere ersetzt, die aus ihr mit Hilfe zweier Annahmen abgeleitet wird; erstens, dass v_2 gegenüber v_1 vernachlässigt werden könne, und dass daher angenähert:

$$v_1 \dot{-} v_2 = v_1$$

sei; zweitens, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorcht:

$$v_1 = \frac{RT}{p}.$$

Durch Einsetzen dieser beiden Gleichungen in (4) erhält man die bekannte Gleichung:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \quad (5)$$

Keine von beiden Annahmen ist in irgend einem Falle streng wahr; sie unterscheiden sich aber dadurch, dass die zweite eine wirkliche Grenze darstellt, da der Dampf sich in seinem Verhalten dem vollkommenen Gase nähert, während die erste mathematisch absurd ist, da das Volum einer Flüssigkeit sich niemals dem Werte Null, auch nicht als einer Grenze, nähern kann. Für eine exakte Behandlung müssen wir daher zur Gleichung (4) zurückkehren, trotz ihrer komplizierteren Form. In der That ist bei dieser Gleichung ein Mangel an Einfachheit vorhanden, der in gewissen analogen Ausdrücken nicht auftritt, welche in dieser Abhandlung entwickelt werden. Dass dieser Mangel an Einfachheit aber nicht in jeder genauen Gleichung für den Temperatureinfluss auf den Dampfdruck vorhanden ist, sondern auf den verwickelten Bedingungen beruht, für welche Gleichung (4) bewiesen wird, wird aus den folgenden Betrachtungen hervorgehen.

Es ist wohl bekannt, dass bei konstanter Temperatur der Dampfdruck eines Stoffes sich ändert, wenn man den Gesamtdruck auf seine Oberfläche ändert, entsprechend der zuerst von Poynting¹⁾ aufgestellten Gleichung:

$$\frac{dp}{dP} = \frac{v_2}{v_1}, \quad (6)$$

worin p den Dampfdruck, P den Gesamtdruck und v_2 und v_1 die Molekularvolumen von Flüssigkeit und Dampf bedeuten. Wird daher die Temperatur einer Flüssigkeit erhöht, so führt die entstehende Dampfdruckvermehrung eine Erhöhung des gesamten Druckes auf die Oberfläche herbei, und diese wieder ist die Ursache für eine weitere Änderung des Dampfdruckes. Die beobachtete Dampfdruckänderung ist die Summe von zwei Änderungen, deren eine nur auf der Temperaturänderung, der andere nur auf der Änderung des Gesamtdruckes auf

¹⁾ Phil. Mag. (5) 12, 32 (1881).

die Oberfläche beruht. Wir wollen nun die Dampfdruckänderung bei Änderung der Temperatur bestimmen, wenn der Gesamtdruck auf die Oberfläche auf künstliche Weise konstant gehalten wird. Fig. 1 stellt solch eine Anordnung dar. Der Raum ED enthält Flüssigkeit, die durch den Stempel F auf konstantem Druck gehalten wird. Der Raum BD enthält ein indifferentes, unlösliches Gas. BC ist eine für dieses Gas undurchdringliche, für den Dampf der angewandten Flüssigkeit aber durchlässige Membran. Der Raum AB enthält nur diesen Dampf. Eine Änderung der Temperatur wird den Dampfdruck in AB ändern, ohne aber den Gesamtdruck auf die

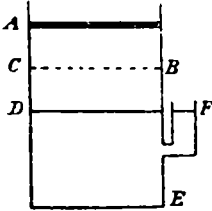


Fig. 1.

Flüssigkeit zu beeinflussen, der immer dem äusseren Druck auf F gleich sein wird. Wir können die Anordnung dadurch vereinfachen, dass wir die Schicht indifferenten Gases so dünn nehmen, dass wir es mit der Membran BC zusammen als eine einfache, für den Dampf und nicht für die Flüssigkeit durchlässige Membran ansehen können. Diese

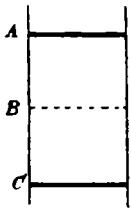


Fig. 2.

wird in Fig. 2 durch die gestrichelte Linie B dargestellt. Die Räume BC und AB sind mit Flüssigkeit und Dampf erfüllt, und die Stempel A und C können auf und nieder bewegt werden, so dass man den Stoff auf die flüssige und gasförmige Phase nach Belieben verteilen kann. Das Ganze werde dem Einflusse der Schwere entzogen. Wir wollen ein Mol des Stoffes nehmen, alles im flüssigen Zustande, und den folgenden Kreisprozess ausführen, wobei der Druck P auf den Stempel C konstant bleiben soll, während der Druck auf A immer gleich dem Dampfdrucke sein soll. Zu Anfang sei der Stempel A bei B ; der Raum BC habe das Volum v_2 . I. Die Temperatur steigt von T auf $T + dT$, wobei der Druck auf A von p , dem ursprünglichen Dampfdrucke, auf $p + dp$ gesteigert wird, so dass nichts von der Flüssigkeit verdampft. Der Stempel C geht wegen der Ausdehnung dv_2 der Flüssigkeit nach unten. II. Alle Flüssigkeit wird bei der Temperatur $T + dT$ verdampft, wobei sich C nach B und A aufwärts bewegt, bis das Volum v_1 vorhanden ist. III. Die Temperatur geht wieder auf T zurück, der Druck bei A auf p . A bewegt sich wegen der Kontraktion dv_1 abwärts. IV. Der ganze Dampf wird kondensiert und der anfängliche Zustand wieder hergestellt. Die vom System geleisteten Arbeitsbeträge bei den verschiedenen Schritten sind:

$$W_1 = Pdv_2,$$

$$W_2 = -P(v_2 + dv_2) + (p + dp)(v_1 + dv_1),$$

$$W_3 = -p dv_1,$$

$$W_4 = P v_2 - p v_1.$$

Der Gesamtbetrag der gewonnenen Arbeit, die Summe dieser vier Ausdrücke, ist gleich dem Gesamtbetrage der in Arbeit umgewandelten Wärme, d. i.:

$$W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = dQ = \frac{Q}{T} dT$$

nach Gleichung (3). Setzen wir die obigen Ausdrücke ein, so erhalten wir:

$$v_1 dp = \frac{Q}{T} dT,$$

oder so geschrieben, dass die Konstanz von P zum Ausdruck kommt:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{v_1 T}. \quad (7)$$

Dieses wichtige Ergebnis kann unmittelbar aus den Gleichungen (4) und (6) abgeleitet werden, und zwar für feste Stoffe sowohl wie für Flüssigkeiten. Da der Dampfdruck eine Funktion der Temperatur T und des Druckes P auf die Oberfläche ist, so können wir schreiben:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T dP.$$

Ist nur ein reiner Stoff und sein Dampf vorhanden, so ist im allgemeinen eine Änderung des Druckes auf die Oberfläche eines Stoffes bloss die Änderung des Dampfdruckes, d. h.

$$dP = dp.$$

Ferner ergibt sich aus Gleichung (6):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial P}\right)_T = \frac{v_2}{v_1};$$

Daher ist:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT + \frac{v_2}{v_1} dp$$

oder:

$$dp \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P dT$$

oder:

$$\frac{dp}{dT} \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P.$$

Setzen wir noch für $\frac{dp}{dT}$ den Wert aus Gleichung (4), so erhalten

wir:

$$\frac{Q}{T(v_1 - v_2)} \left(1 - \frac{v_2}{v_1}\right) = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P$$

oder:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{v_1 T}$$

d. i. Gleichung (7).

Wir haben in dieser Gleichung eine bemerkenswerte Vereinfachung der Clausiusschen Formel, ohne Verlust an Genauigkeit. Wir könnten jetzt durch die einzige Annahme, dass der Dampf den Gasgesetzen gehorche, Gleichung (7) in die der Gleichung (5) analoge Form bringen:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_p = \frac{Q}{RT^2}.$$

Anstatt aber diese Gleichung zu benutzen, wollen wir hier eine Grösse einführen, mit deren Hilfe es möglich ist, für angenäherte Gleichungen von der Form (7) andere ganz genaue Gleichungen von derselben Form zu setzen. Die Nützlichkeit dieser Grösse habe ich schon in einer neulichen Abhandlung dargelegt¹⁾. Es mag gut sein, die dort gegebene Definition zu wiederholen und zu erweitern.

II. Die Fugazität.

Wenn irgend eine Phase, die eine bestimmte Molekelart enthält, in Berührung mit einer anderen Phase gebracht wird, die diese Art nicht enthält, so wird eine gewisse Menge von der ersten Phase in die zweite übergehen. Man kann daher jede Molekelart als mit einem Bestreben behaftet denken, aus der Phase, in der sie sich befindet, auszutreten. Um dieses Bestreben quantitativ für irgend einen besonderen Zustand auszudrücken, könnte man eine unbeschränkte Anzahl Grössen benutzen, so z. B. das thermodynamische Potential der Molekelart, ihren Dampfdruck, ihre Löslichkeit in Wasser u. s. w. Die Grösse, die wir wählen werden, scheint auf den ersten Blick schwerer verständlich als eine von den angeführten, in Wirklichkeit ist sie einfacher, allgemeiner und leichter zu handhaben. Sie soll Fugazität²⁾ genannt, durch das Zeichen ψ dargestellt werden und durch folgende Bedingungen gekennzeichnet sein.

1. Die Fugazität einer Molekelart ist dieselbe in zwei Phasen, wenn diese beiden Phasen mit Bezug auf jene Molekelart im Gleichgewicht sind.

2. Die Fugazität eines Gases nähert sich dem Drucke des Gases als einem Grenzwerte, wenn das Gas unendlich verdünnt wird. Mit anderen Worten: Die Fugazität eines vollkommenen Gases ist seinem Drucke gleich.

¹⁾ Proc. Americ. Acad. **36**, 145 (1900); diese Zeitschr. **35**, 343 (1900).

²⁾ In der früheren Abhandlung ist diese Grösse Übertrittsbestreben genannt und durch dasselbe Zeichen dargestellt worden. Aus Gründen der Kürze habe ich vorgezogen, das Wort Fugazität dafür zu setzen, ohne dass dabei die geringste Änderung in der Bedeutung der Funktion eingetreten wäre.

Dass diese zwei Bedingungen zur Definition einer Eigenschaft jedes Stoffes, die nicht eine mathematische, gedachte Grösse, sondern eine wirkliche, physikalische, der experimentellen Bestimmung in jedem Falle zugängliche Grösse ist, muss erst noch 'gezeigt werden. Es geht aus den obigen Bedingungen hervor, dass überall, wo unsere bekannten Messmethoden nicht im stande sind, eine Abweichung des Dampfes eines Stoffes von den Gasgesetzen darzuthun, der Dampfdruck die beste Annäherung an die Fugazität darstellt. In allen Fällen ist der Dampfdruck eine Annäherung an die Fugazität, und zwar ist diese Annäherung um so besser, je mehr sich der Dampf in seinem Verhalten einem vollkommenen Gase nähert. Weicht das Verhalten des Dampfes merklich von dem eines vollkommenen Gases ab, so kann der genaue Wert der Fugazität folgenderweise gefunden werden.

Aus den vier in der Einleitung angeführten Gesetzen kann man leicht folgendes ableiten, was einen strengen Ausdruck des Henryschen Gesetzes bedeutet, nämlich: Der Verteilungskoeffizient zwischen einem Gase und seiner Lösung nähert sich bei konstanter Temperatur mit wachsender Verdünnung einem konstanten Werte. Dieser möge mit ρ bezeichnet werden. Bei unbegrenzter Verdünnung ist also:

$$\frac{p}{\Pi} = \rho,$$

wo p der Gasdruck und Π der osmotische Druck der Lösung ist. Nun ist p bei unbegrenzter Verdünnung gleich der Fugazität des Stoffes in der Gasphase und also auch in der Lösung, da die beiden Phasen im Gleichgewicht sind. Daher ist:

$$\psi = \rho \Pi, \quad (8)$$

d. h. die Fugazität des gelösten Stoffes in einer idealen Lösung ist gleich seinem osmotischen Drucke multipliziert mit ρ . Will man jetzt die Fugazität einer Molekelart X in irgend einer gegebenen Phase finden, so kann diese Phase mit einem beliebigen Lösungsmittel in Berührung gebracht und der osmotische Druck Π_1 der gesättigten Lösung bestimmt werden. Durch Verdünnen dieser Lösung in Berührung mit dem Dampfe von X kann der Grenzwert der Verteilungszahl und damit das Produkt ρ, Π_1 gefunden werden. So wird sich für ein anderes Lösungsmittel das Produkt ρ, Π_2 , für ein drittes ρ, Π_3 , ergeben u. s. w. Alle diese werden gleich sein, vorausgesetzt, dass die gesättigten Lösungen sich wie ideale Lösungen verhalten. Praktisch werden die Produkte für alle solche Lösungsmittel, in denen X nur wenig löslich ist, einander gleich und gleich der Fugazität von X sein. Theoretisch ist der genaue Wert der Fugazität die Grenze, der sich das Produkt $\rho \Pi$ nähert, wenn nachein-

ander Lösungsmittel gewählt werden, in denen X immer weniger löslich ist.

Wir sehen also, dass die Fugazität eine wirkliche physikalische Grösse ist, die in allen Fällen experimentell bestimmt werden kann. Eine vollständige Würdigung der Bedeutung dieser Grösse ist für das Verständnis der folgenden Seiten wesentlich. Um jedoch nicht die Aufmerksamkeit von unserem Hauptgegenstande abzuziehen, soll die weitere Auseinandersetzung über die Fugazität auf den letzten Teil dieser Abhandlung verschoben werden, in welchem eine andere unabhängige Methode zur Bestimmung ψ dargelegt wird, wobei lauter solche Grössen benutzt werden, die schon in vielen Fällen bestimmt worden sind. Der grosse Nutzen dieser neuen Grösse liegt, wie gezeigt werden wird, in der Thatsache, dass die angenäherten Gleichungen, welche den Dampfdruck enthalten, und die streng genommen nur unter der Annahme entwickelt worden sind, dass der Dampfdruck den Gasgesetzen gehorche, durch exakte Gleichungen von derselben Form oder von gleicher Einfachheit ersetzt werden können, indem sie die Fugazität anstatt des Dampfdruckes enthalten.

Wir wollen nun zu der Aufstellung der Gesetze übergehen, nach welchen die Fugazität sich ändert mit Änderung der Variablen, von denen der Zustand eines Stoffes abhängt, wobei in der vorliegenden Abhandlung nur diejenigen Systeme in Betracht gezogen werden sollen, die von einem einzigen, chemischen einfachen Stoffe gebildet werden.

III. Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Fugazität

Wir wollen zwei Phasen eines Stoffes betrachten, die dieselbe Temperatur und denselben Druck haben, die aber nicht notwendig im Gleichgewicht mit einander zu sein brauchen. Es werde ein Lösungsmittel gewählt, in welchem beide Phasen ohne molekulare Veränderung löslich sind, und zwar in so geringem Betrage, dass die gesättigte Lösung als unbegrenzt verdünnt angesehen werden kann. In solchem Falle unterliegt die Löslichkeit jeder Phase folgender Gleichung, die unmittelbar aus den Gleichungen (2) und (3) erhalten werden kann:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial T}\right)_P = \frac{Q}{RT^2},$$

worin Π den osmotischen Druck der gesättigten Lösung und Q die umkehrbare Lösungswärme (d. i. die osmotische Arbeit eingeschlossen) darstellen. Für die beiden Phasen ist also:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi_1}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_1}{RT^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \ln \Pi_2}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_2}{RT^2},$$

oder durch Vereinigung:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_1 - Q_2}{RT^2}, \quad (9)$$

$Q_1 - Q_2$ kann passender Weise auf folgendem Wege ersetzt werden. Es werde ein Mol der ersten Phase in dem Lösungsmittel aufgelöst, die Lösung werde auf den osmotischen Druck Π_2 verdünnt oder konzentriert, und dann werde das Mol in die zweite Phase übergeführt. Werden diese drei Schritte umkehrbar ausgeführt, so wird die dabei absorbierte Wärme sein: $Q_1, RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}, -Q_2$. Diese gesamte Wärmeänderung ist eine Funktion einzig der Zustände der beiden Phasen und nicht auch des Weges, auf welchem die Überführung erfolgt. Sie sei mit $Q_{1,2}$ bezeichnet, und es ist also:

$$Q_{1,2} = Q_1 + RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2} - Q_2,$$

oder:
$$Q_1 - Q_2 = Q_{1,2} - RT \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}.$$

Wir können daher Gleichung (9) folgendermassen schreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1,2}}{RT^2} - \frac{\ln \frac{\Pi_1}{\Pi_2}}{T}.$$

Da wir uns aber mit unbegrenzt verdünnten Lösungen in demselben Lösungsmittel beschäftigen, und also:

$$\psi_1 = \rho \Pi_1 \quad \text{und} \quad \psi_2 = \rho \Pi_2,$$

oder:
$$\frac{\psi_1}{\psi_2} = \frac{\Pi_1}{\Pi_2}$$

ist, so können wir die obige Gleichung auch schreiben:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T}\right)_p = \frac{Q_{1,2}}{RT^2} - \frac{\ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{T}. \quad (10)$$

Dies ist die gewünschte Gleichung, welche Temperatur und Fugazität verknüpft. Ihre Form kann durch eine kleine Abänderung noch vereinfacht werden. Betrachten wir den Ausdruck $T \cdot \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}$, so bemerken wir, dass:

$$\frac{\partial T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} = T \frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} + \ln \frac{\psi_1}{\psi_2},$$

oder:
$$\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} = \frac{1}{T} \cdot \frac{\partial T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} - \frac{\ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{T}$$

ist. Vereinigt man dies mit Gleichung (10), so erhält man:

$$\left(\frac{\partial T \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} \right)_P = \frac{Q_{1,2}}{RT}. \quad (11)$$

Vorläufig wollen wir bei dieser Form der Gleichung, welche Temperatur und Fugazität bei konstantem Druck mit einander verknüpft, bleiben und nun den Einfluss des Druckes auf die Fugazität bei konstanter Temperatur bestimmen. Ich habe diese Frage schon in meiner früheren Abhandlung¹⁾ diskutiert, aber es scheint besser zu sein, alle Schlüsse dieser Abhandlung auf die vier in der Einleitung angeführten Gesetze zu stützen, anstatt die damals abgeleitete allgemeine Gleichung zu benutzen.

Wir wollen irgend einen einfachen Stoff und ein Lösungsmittel betrachten in einer Anordnung²⁾, dass der Druck auf den fraglichen Stoff geändert werden kann ohne Änderung des Druckes auf das Lösungsmittel und ohne Behinderung des Stoffes an seinem freien Übertritt in das Lösungsmittel oder aus demselben. Der osmotische Druck der gesättigten Lösung hängt von dem Drucke auf den Stoff ab. Wird der letztere durch P dargestellt und der erstere durch Π , dann wird bei einem Drucke $P + dP$ der osmotische Druck sein: $\Pi + d\Pi$. Ferner wollen wir das Molekularvolum des Stoffes durch v beim Drucke P und durch $v - dv$ beim Drucke $P + dP$ bezeichnen; das Molekularvolum in der Lösung sei v' bei dem osmotischen Drucke Π und $v' - dv'$ bei dem osmotischen Drucke $\Pi + d\Pi$. Wird (1) ein Mol des Stoffes beim Drucke P gegen den osmotischen Druck Π gelöst, und wird (2) die Lösung auf $\Pi + d\Pi$ konzentriert, wird dann (3) das Mol wieder aus der Lösung gegen den Druck $P + dP$ entfernt, und lässt man (4) es sich von $P + dP$ auf P ausdehnen, so ist damit ein isothermer Kreisprozess beschrieben, und falls jeder Schritt reversibel ausgeführt wird, so ist die Gesamtarbeit des Kreisprozesses gleich Null. Bezeich-

¹⁾ Loc. cit.

²⁾ Mehrere solche Anordnungen sind in der eben erwähnten Abhandlung beschrieben.

nen W_1, W_2 u. s. w. die Arbeiten, die bei den verschiedenen Schritten geleistet werden, ist also:

$$\begin{aligned} W_1 &= \Pi v' - Fv \\ W_2 &= -\Pi dv' \\ W_3 &= (P + dP)(v - dv) - (\Pi + d\Pi)(v' - dv') \\ W_4 &= Pdv, \end{aligned}$$

und setzen wir die Summe gleich Null, so erhalten wir:

$$vdP - v'd\Pi = 0,$$

oder mit dem Ausdruck der Konstanz von T :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{v'}. \quad (12)$$

Das ist eine exakte Formel, die den osmotischen Druck einer gesättigten Lösung und den Druck auf den reinen gelösten Stoff mit einander verbindet. Sie ist der Gleichung (6) völlig analog. Da wir ein Lösungsmittel wählen können, in welchem das Gelöste beliebig wenig löslich ist, so werden wir ein Mittel nehmen, mit welchem die Lösung als unbegrenzt verdünnt angesehen werden darf. Dann ergibt sich aus Gleichung (2):

$$\Pi = \frac{RT}{v'},$$

und dies mit Gleichung (12) vereinigt ergibt:

$$\left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT}. \quad (13)$$

Aus Gleichung (8) folgt:

$$\psi = \varrho \Pi,$$

und daraus:

$$\ln \psi = \ln \Pi + \ln \varrho$$

und, da ϱ bei konstanter Temperatur konstant ist, ergibt sich:

$$\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \ln \Pi}{\partial P}\right)_T.$$

Dadurch wird aus Gleichung (13):

$$\left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial P}\right)_T = \frac{v}{RT}. \quad (14)$$

Durch Subtraktion zweier entsprechender Gleichungen erhalten wir eine Gleichung für zwei Phasen:

$$\left(\frac{\partial \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial P}\right)_T = \frac{v_1 - v_2}{RT}. \quad (15)$$

IV. Das allgemeine Gesetz der Fugazität.

Die Gleichungen (11) und (15) weisen eine gewisse Ähnlichkeit auf, die durch einige einfache Umformungen noch auffälliger gemacht werden kann. In Gleichung (11) ist $Q_{1,2}$ die Wärme, welche absorbiert wird, wenn der Stoff irgendwie umkehrbar aus dem ersten Zustand in den zweiten übergeführt wird, gleich dem Unterschied an Entropie zwischen dem zweiten und dem ersten Zustand, multipliziert mit der absoluten Temperatur. Es ist also:

$$\frac{Q_{1,2}}{T} = -(S_1 - S_2),$$

worin S_1 und S_2 die bezügliche Entropie des ersten und zweiten Zustandes darstellen. Setzen wir diesen Ausdruck in Gleichung (11) ein, und verlegen wir die Konstante R , so erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} \right)_P = -(S_1 - S_2). \quad (16)$$

In Gleichung (15) ist RT konstant; wir können es einführen und erhalten folgende Form:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial P} \right)_T = v_1 - v_2. \quad (17)$$

In Bezug auf die Grössen T und $-S$ einerseits und P und v andererseits ist die Symmetrie der beiden Gleichungen (16) und (17) vollkommen. Diese Ähnlichkeit ist besonders interessant im Lichte der glänzenden Theorie von Helm, nach welcher zwei Grössen zu jeder Energieart in fundamentaler Beziehung stehen: ihre Intensität und ihre Kapazität¹⁾. So werden z. B. Druck, Oberflächenspannung, elektrisches Potential und Temperatur bei Energieänderungen als die Intensitäten angesehen, wobei die entsprechenden Kapazitäten, Volum, Oberfläche,

¹⁾ Diese Grössen sind bisher Energiefaktoren genannt und ihr Produkt ist gleich der betreffenden Energiemenge gesetzt worden. Ich glaube, dass dieser Teil der Theorie durch die Thatsachen gar nicht begründet ist, und dass er die Hauptursache für die Feindseligkeit ist, welche sich gegen eine solche Auffassung richtet, die sich bei Untersuchungen als wertvoll und bei der pädagogischen Behandlung der Energetik als ein wirkliches Geschenk erwiesen hat. Ich hoffe, bald in einer anderen Abhandlung diese ganze Frage besonders im Lichte der Ergebnisse der gegenwärtigen Untersuchung diskutieren zu können. Inzwischen wollen wir von Intensität und Kapazität als von den Dimensionen der Energie sprechen und sagen, dass ihr Produkt die Dimensionen der Energie habe.

Elektrizitätsmenge und Entropie sind. Allgemein können wir die Intensität einer Energie mit I und ihre Kapazität mit H bezeichnen. Setzen wir I und H für T und S in Gleichung (16) und für P und v in Gleichung (17) ein, so werden die Gleichungen identisch, wenn man vom Minuszeichen in (16) absieht. Wir werden also dazu geführt, das Vorhandensein einer allgemeinen Gleichung von der Form:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial I} \right)_{I, I', I'', \dots} = H_1 - H_2 \quad (18)$$

zu vermuten, und ferner als Gleichung für eine einzige Phase:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial I} \right)_{I, I', I'', \dots} = H \quad (19)$$

Diese Gleichung würde bedeuten, dass wenn die Fugazität eine Funktion einer Anzahl von Energieintensitäten I, I', I'', \dots ist, das Verhältnis der Änderung der Grösse $RT \ln \psi$ zur Änderung von einer dieser Intensitäten allein gleich ist der entsprechenden Kapazität. Mit anderen Worten: Ist diese Gleichung richtig, so drückt sie ein so weitreichendes Gesetz aus, dass es jede nur mögliche Zustandsänderung eines einfachen Stoffes unter allen denkbaren Bedingungen umfasst. Wir wollen nun die Gültigkeit dieser Gleichung für alle Fälle, in denen die Fugazität sich als von den Intensitäten der verschiedenen Energien beeinflusst erweist, näher prüfen.

Der Einfluss des Druckes wird durch Gleichung (14) dargestellt. Sie kann folgendermassen geschrieben werden:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial P} \right)_T = v. \quad (20)$$

Sie stimmt also mit Gleichung (19) überein.

Der Einfluss der Temperatur ist in Gleichung (16) gleichzeitig für zwei Zustände ausgedrückt. Die Gleichung selbst stimmt mit Ausnahme des Minuszeichens mit Gleichung (18) überein. Dieser geringe Unterschied könnte hinweg erklärt werden, aber es tritt eine viel gewichtigere Schwierigkeit auf, wenn wir versuchen, Gleichung (16) in zwei Gleichungen zu zerlegen, deren jede den Einfluss der Temperatur auf die Fugazität einer einzigen Phase in der Form zum Ausdruck bringt:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T} \right)_P = -S.$$

Diese Gleichung ist allgemein nicht richtig trotz der Thatsache, dass wir den Nullpunkt der Entropie willkürlich wählen können. Wenn

dieser Nullpunkt für jede Temperatur willkürlich gewählt werden könnte, so könnte man ihn so wählen, dass die Gleichung erfüllt wäre. Es ist aber eine Thatsache, dass die Entropie in jedem Falle eine bestimmte Funktion der Temperatur ist, und der für eine Temperatur gewählte Nullpunkt muss für alle beibehalten werden. Wir müssen daher schliessen, entweder dass Gleichung (19) falsch ist, oder dass die Entropie nicht die Kapazitätsgrösse der Wärme ist. Den letzteren Schluss zu ziehen, würde zu willkürlich erscheinen, wenn es nicht noch andere Überlegungen gäbe, die argwöhnen lassen, dass die Entropie zu schnell als die fragliche Kapazität gewählt worden ist. Thatsächlich ist die Analogie der Gleichung für die bei einem reversiblen Prozess absorbierte Wärmemenge:

$$dQ = TdS$$

mit der allgemeinen Gleichung für Energieänderungen:

$$dE = IdH$$

der einzige Grund dafür, dass die Entropie als Kapazitätsgrösse der Wärme angesehen wird. Dieser Grund würde gleich gut auch für eine andere Grösse h gelten, derart, dass:

$$dQ = \pm Tdh,$$

d. h. dass:

$$dh = \pm dS$$

wäre. Interessant ist es daher, zu bestimmen, ob es wirklich eine Grösse giebt, die diese Bedingung und auch die folgende:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T} \right)_P = h \quad (21)$$

erfüllt. Wenn eine einfache Funktion gefunden werden kann, die diesen beiden Anforderungen genügt, so kann sie, glaube ich, wenigstens vorläufig als wahre Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie angenommen werden.

Die Entropie eines jeden Körpers ist eine sehr komplizierte Funktion seiner anderen Variablen, und auch die Entropie eines vollkommenen Gases wird durch die komplizierte Gleichung¹⁾ dargestellt:

$$S = S_0 + C_p \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0}.$$

Für ein vollkommenes Gas kann aber der Wert von h aus der zweiten der beiden obigen Bedingungen, Gleichung (21), berechnet werden. Da für ein vollkommenes Gas nach der Definition der Fugazität $\psi = P$ ist, so ergibt sich:

$$h = \left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial RT \ln P}{\partial T} \right)_P = R \ln P. \quad (22)$$

¹⁾ Vergl. Clausius, Wärmetheorie I (3. Aufl.), S. 214.

Wir sehen daher, dass der Wert für h , welcher der Bedingungs-
gleichung (21) genügt, durch eine weit einfachere Funktion ausgedrückt
wird als die Entropie ist. Wir wollen nun zusehen, ob dieser Wert
für ein vollkommenes Gas mit der anderen Bedingung:

$$dh = + dS$$

vereinbar ist. Bei einem vollkommenen Gase sind die folgenden Gleichungen für eine isotherme Änderung gebräuchlich:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{PdV}{T} = -\frac{VdP}{T} = -\frac{RdP}{P} = -Rd \ln P,$$

und da Gleichung (22) hiess:

$$dh = Rd \ln P,$$

so ist für konstante Temperatur:

$$dh = -dS, \quad (23)$$

und damit ist der Bedingung genügt. Der Ausdruck $R \ln P$ erfüllt also beide obigen Bedingungen für h im Falle eines einzigen Zustandes, des vollkommenen Gases. Überdies kann jeder Stoff isotherm durch Verdampfen und unbegrenzte Ausdehnung in den Zustand eines vollkommenen Gases gebracht werden. Es ist daher leicht zu zeigen, dass für irgend einen Zustand eines Stoffes jede von den beiden Bedingungen einen Wert für h bestimmen wird, der mit der anderen Bedingung übereinstimmt. Es ist also nach der ersten Bedingung, die nunmehr durch Gleichung (23) ausgedrückt wird, der Unterschied der Werte von h in zwei verschiedenen Zuständen eines Stoffes gleich der Differenz der Entropien mit dem entgegengesetzten Vorzeichen, d. h. es ist:

$$h_1 - h_2 = S_2 - S_1.$$

Wenn wir nun als zweiten Zustand den Dampf des Stoffes bei solch niedrigem Drucke P_2 nehmen, dass der Dampf als vollkommenes Gas betrachtet werden kann:

$$h_2 = R \ln P_2,$$

dann ergibt sich aus Gleichung (22) und den beiden letzten Gleichungen die folgende:

$$h_1 = S_2 - S_1 + R \ln P_2, \quad (24)$$

worin S_2 die Entropie des Dampfes beim Drucke P_2 darstellt. Diese Gleichung liefert eine vollständige Definition des Wertes von h für irgend einen Zustand. Wir wollen nun prüfen, ob dieser Wert auch der anderen Bedingung, der Gleichung (21), genügt. Gleichung (16):

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} \right)_P = S_2 - S_1$$

ist für die beiden eben betrachteten Zustände gültig, deren einer der

Dampf im Zustande eines vollkommenen Gases bei dem niedrigen Drucke P_2 ist. Mit Hilfe von Gleichung (24) können wir daher schreiben:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \frac{\psi_1}{\psi_2}}{\partial T} \right)_p = h_1 - R \ln P_2.$$

Nach Gleichung (22) ist:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi_2}{\partial T} \right)_p = R \ln P_2.$$

Die beiden letzten Gleichungen ergeben aber addiert:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi_1}{\partial T} \right)_p = h_1,$$

d. h. Gleichung (21).

Ich glaube daher, dass wir dazu berechtigt sind, dass wir h als die Kapazitätsgrösse der Wärme und Gleichung (21) als die Spezialform der Gleichung (19), auf die Wärme angewandt, ansehen. Der Ersatz der Entropie in allgemeinen Energiegleichungen durch die Grösse h wird wegen der viel grösseren Einfachheit der letzteren einen weiteren Vorteil bieten. Ihr angenäherter Wert kann in allen Fällen sehr leicht mit Hilfe der Annahme bestimmt werden, dass der Dampf des betreffenden Stoffes als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann, in welchem Falle Gleichung (24) augenscheinlich übergeht in:

$$h = \frac{Q}{T} + R \ln p, \quad (25)$$

wo Q die gesamte, bei der Verdampfung eines Mols angenommene Wärme und p der Dampfdruck ist¹⁾.

Wir haben jetzt Gleichungen von der Form (19) für zwei sehr wichtige Energiearten erhalten. Man weiss ferner, dass die Fugazität auch eine Funktion einer dritten Energieintensität ist, nämlich der Oberflächenspannung. Wir wollen einen Tropfen einer Flüssigkeit betrachten, der n Mole enthalten, die Oberfläche σ und eine Oberflächenspannung t besitze. Die Änderung der Oberfläche des Tropfens mit einer Änderung

¹⁾ Diese angenäherte Gleichung ist eine besondere Form einer allgemeinen und streng richtigen Gleichung:

$$h = \frac{Q'}{T} + R \ln \psi,$$

worin ψ die Fugazität des Stoffes und Q' die von ihm aufgenommene Wärme ist, wenn man ein Mol irreversibel gegen einen unendlich kleinen Dampfdruck verdampfen lässt. Da diese Gleichung in der vorliegenden Abhandlung nicht benutzt werden wird, so mag ihre Ableitung unterbleiben.

in seinem Inhalte, in Molen ausgedrückt, d. h. also $\frac{d\sigma}{dn}$, ist die molekulare Oberfläche genannt worden, und wir wollen sie mit ζ bezeichnen. Wird die Menge dn aus dem Tropfen entfernt und zu einer grossen Menge Flüssigkeit gefügt, so ist der Vorgang im stande, Arbeit zu leisten. Der Betrag ist bisher, wie ich glaube, immer gleich $t d\sigma$ gesetzt worden, gleich der Änderung der Oberflächenenergie. Dies ist nicht streng richtig. Das Molekularvolum im Tropfen ist nicht genau gleich dem Molekularvolum in einer grossen Masse, sondern immer etwas kleiner als dieses. Es wird daher immer ein kleiner Betrag an Arbeit gegen die Atmosphäre geleistet, und die Gesamtarbeit, die beim Übergange von dn Mol geleistet werden kann, ist gleich $t d\sigma + P(dv_0 - dv)$, wo dv_0 die Volumvermehrung der grossen Masse, und dv die Volumabnahme des Tropfens bedeutet. Kann der Übergang auf irgend eine Weise umkehrbar gestaltet werden, so muss der Gesamtbetrag der gelieferten Arbeit dem obigen Ausdrucke gleich sein. Wirklich ausgeführt werden kann der Vorgang umkehrbar auf folgende Art. Wir wollen ein Lösungsmittel wählen, in dem die fragliche Flüssigkeit so wenig löslich sei, dass die Lösung als ideale angesehen werden darf. Der Tropfen und die grosse Flüssigkeitsmenge werden mit der Lösung bei zwei verschiedenen osmotischen Drucken im Gleichgewichte¹⁾ sein, welche Π beziehentlich Π_0 genannt seien. Wir können dann folgende umkehrbare Schritte machen. 1. dn Mol des Tropfens lösen sich in seiner gesättigten Lösung. 2. Derselbe Betrag werde auf den Druck Π_0 verdünnt und gehe 3. aus der Lösung in die grosse Menge über. Diese drei Schritte liefern folgende Arbeitsbeträge, in denen dv_0' und dv' die Volume darstellen, die von der Menge dn in Lösung bei dem osmotischen Drucke Π_0 und Π eingenommen werden:

$$W_1 = \Pi dv' - P dv,$$

$$W_2 = dn RT \ln \frac{\Pi}{\Pi_0},$$

$$W_3 = P dv_0 - \Pi_0 dv_0'.$$

Die Summe dieser drei Ausdrücke, dem oben angegebenen Arbeitsbetrage gleichgesetzt, ergibt:

$$P(dv_0 - dv) + \Pi dv' - \Pi_0 dv_0' + dn RT \ln \frac{\Pi}{\Pi_0} = t d\sigma + P(dv_0 - dv)$$

Nun ist nach Gleichung (2):

¹⁾ Um nicht die Oberflächenspannung des Tropfens zu beeinflussen, möge der Tropfen von dem Lösungsmittel durch eine Schicht seines eigenen Dampfes getrennt sein und also durch die Dampfphase hindurch in Lösung gehen.

$$\Pi_0 dv_0' = \Pi dv',$$

und nach Seite 213:

$$\frac{\Pi}{\Pi_0} = \frac{\psi}{\psi_0}.$$

Also ergibt sich:

$$RT \ln \frac{\psi}{\psi_0} = t \frac{d\sigma}{dn} = t\zeta. \quad (26)$$

Dies ist die allgemeine Gleichung, welche Fugazität und Oberflächenspannung bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verknüpft. Ist t variabel, dann können wir differenzieren, wobei ψ_0 und ζ konstant sind, und erhalten:

$$dRT \ln \psi = \zeta dt,$$

oder mit Ausdruck der Konstanz von T und P :

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial t} \right)_{T, P, \dots} = \zeta. \quad (27)$$

Diese Gleichung bestätigt völlig die Gültigkeit von Gleichung (19), wenn diese auf die Oberflächenenergie angewandt wird, und entspricht den Gleichungen (20) und (21).

Eine wichtige Energieform, die wir noch nicht besprochen haben, ist die elektrische Energie, deren Dimensionen elektrisches Potential und elektrische Kapazität sind. Werden diese durch π und ε dargestellt, in einem Falle, wo die Fugazität durch das elektrische Potential beeinflusst wird, so sollten wir folgende Gleichung haben:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial \pi} \right)_{T, P, \dots} = \varepsilon. \quad (28)$$

Es giebt in der That eine Anzahl Fälle, bei denen das Potential sich als von Einfluss auf die Fugazität erweist; der wichtigste ist der, wo das Potential die Fugazität der Ionen beeinflusst. Es ist gezeigt worden, dass die folgende Gleichung, die experimentell und thermodynamisch viel geprüft worden ist, ganz streng gilt, wenn man annimmt, dass die Ionen eine ideale Lösung bilden.

$$\varepsilon \pi = RT \ln \Pi + K.$$

Hierin ist π das Potential, bei welchem zwischen der Elektrode und ihren Formen bei dem osmotischen Drucke Π Gleichgewicht besteht, wenn ε die Ladung eines Grammions und K eine bei konstanter Temperatur und konstantem Drucke charakteristische Konstante der Elektrode bedeutet. Mit anderen Worten: Π ist der osmotische Druck der Ionen, welche mit der Elektrode im Gleichgewichte sind, wenn sich das Potential hergestellt hat. Da wir eine ideale Lösung diskutieren, so ist dieser osmotische Druck proportional der Fugazität der Ionen, d. h. es

ist nach Gleichung (8): $\psi = \varrho H,$

und: $\varepsilon \pi = RT \ln \psi - RT \ln \varrho + K.$

Durch Differenzierung unter Konstantlassen von Temperatur und Druck erhalten wir:

$$\left(\frac{\partial RT \ln \psi}{\partial \pi} \right)_{T, P, \dots} = \varepsilon,$$

d. h. Gleichung (28).

Die Gleichungen (20), (21), (27) und (28) enthalten alle Fälle, von denen bekannt ist, dass dabei die Fugazität von der Intensitätsgrösse einer Energieform abhängig ist. Die Übereinstimmung dieser Gleichungen mit Gleichung (19) verleiht der Annahme, dass diese letztere Gleichung ein genaues Naturgesetz von einer Allgemeinheit wie wenige andere im Bereiche der physikalischen Wissenschaft darstellt, den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit. Denn diese Gleichung ist die Bedingung für irgend eine angebbare Zustandsänderung eines einfachen Stoffes. Überdies wird in einer bald folgenden Abhandlung gezeigt werden, dass diese Gleichung (19) nicht nur chemisch einfachen Stoffen genügt, sondern mit einer leichten Verallgemeinerung in der Bedeutung der darin vorkommenden Zeichen ebenso gut für Gemische gültig ist, und weiterhin, dass sie nicht nur auf physikalische, sondern auch auf chemische Vorgänge¹⁾ anwendbar ist, so dass sie sich als das allgemeine Gesetz physiko-chemischer Vorgänge erweist. Schliesslich wird gezeigt werden, dass die Annahme der zwei Funktionen ψ und $RT \ln \psi$, welche so besondere Wichtigkeit besitzen, manche Hindernisse auf dem Wege zu den wichtigsten Grundsätzen der Energetik, auf dem durch die Arbeiten von Helm, Ostwald und anderen viele Fortschritte gemacht sind, wegräumen werden. Ich werde daher im letzten Teile dieser Abhandlung eine weitere Auseinandersetzung der Fugazität als einer greifbaren physikalischen Grösse geben.

V. Die Fugazität eines unvollkommenen Gases.

Der Dampfdruck ist für viele Stoffe bestimmt und unmittelbar oder mittelbar bestimmbar für alle Stoffe. Die Fugazität irgend eines Stoffes ist aber dieselbe wie diejenige des Dampfes, der mit ihm im Gleich-

¹⁾ In der weiteren Verfolgung dieser Theorie wird sich eine Analogie zwischen dem Begriffe der Fugazität und der „driving tendency of a chemical reaction“, welche von Professor Richards (Journ. phys. Chem. 4, 343. 1900) benutzt wird, herausstellen. Es ist mir ein Vergnügen, mich zu erinnern, wie viel ich den häufigen Unterhaltungen voll Unterstützung und Ermutigung verdanke, die ich mit Professor Richards während der ersten Entwicklung der Theorie von der Fugazität hatte.

gewichte ist. Es ist daher wichtig, die Beziehung zu kennen, die allgemein zwischen der Fugazität eines beliebigen Gases oder Dampfes und seinem Drucke besteht.

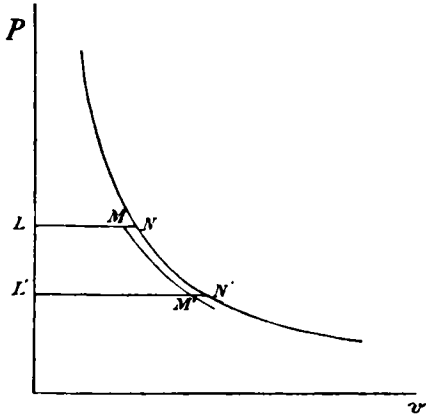


Fig. 3.

Zeichnet man einen Teil der Isotherme irgend eines Dampfes in der Pv -Ebene auf (Fig. 3), so erhält man eine Kurve wie z. B. MM' , welche gemäss dem dritten in der Einleitung aufgeführten Gesetze sich asymptotisch der Hyperbel NN' nähert, deren Gleichung:

$$Pv = RT$$

ist. Wir wollen jetzt den Wert für ψ für irgend einen Punkt M der Kurve bestimmen. Die Änderung von ψ mit P wird durch Gleichung (20) wiedergegeben, welche für konstante Temperatur geschrieben werden kann:

$$dRT \ln \psi = v dP.$$

Durch Integration zwischen den zwei Punkten M und M' finden wir:

$$RT \ln \frac{\psi}{\psi'} = \int_M^{M'} v dP.$$

Werden jetzt die Linien konstanten Druckes LMN und $L'M'N'$ gezogen, so ist $\int_M^{M'} v dP$ das Flächenstück $MM'L'L$, und das ist gleich der Fläche $LNN'L'$ minus Fläche $MNN'M'$. Das erstere Flächenstück ist gleich $RT \ln \frac{P}{P'}$, und wenn das letztere mit A bezeichnet wird, so haben wir die Gleichung:

$$RT \ln \frac{\psi}{\psi'} = RT \ln \frac{P}{P'} - A. \tag{29}$$

Wird nun der Punkt M' nach grösseren Volumen hin bewegt, so bleibt Gleichung (29) ununterbrochen bestehen und gilt also auch, wenn M' bei unendlich grossem Volum genommen wird; dann ist aber:

$$\psi' = P,$$

und daher ist:

$$RT \ln \psi = RT \ln P - A_\infty, \tag{30}$$

wo A_∞ das Flächenstück darstellt, was durch die Linien MN und die Kurven MM' und NN' , beide bis ins Unendliche verlängert, begrenzt wird. Diese Gleichung kann auch geschrieben werden:

$$RT \ln \frac{\psi}{P} = -A_{\infty}$$

oder:
$$\ln \frac{\psi}{P} = -\frac{A_{\infty}}{RT}$$

oder:
$$\psi = P \cdot \varepsilon^{-\frac{A_{\infty}}{RT}}, \quad (31a)$$

wo ε die Basis der natürlichen Logarithmen ist. Die Ableitung der Fugazität von dem Gasdrucke ist daher von der Fläche A_{∞} abhängig. Der angenommene Fall, dass MM' innerhalb NN' liege, ist natürlich der allgemeinere. Für Gase von dem entgegengesetzten Typus, Wasserstoff und Helium, wird diese Formel lauten:

$$RT \ln \frac{\psi}{P} = +A_{\infty}$$

und:
$$\psi = P \cdot \varepsilon^{\frac{A_{\infty}}{RT}}. \quad (31b)$$

Wir sehen zugleich, dass für alle bekannten Gase, ausgenommen Wasserstoff und Helium, die Fugazität kleiner ist als der Gasdruck, für diese zwei allein grösser. Der Bestimmung der Fugazität bei irgendeinem Drucke liegt die Schätzung des Flächenstückes A_{∞} zu Grunde. Dies muss durch Integration der genauesten empirischen Gleichung für die Isotherme des Gases zwischen dem fraglichen Drucke und dem Drucke Null erfolgen. Diese Methode hat den Nachteil jeder Extrapolation, aber der so erhaltene Wert kann dadurch geprüft werden, dass man eine zweite empirische Gleichung von anderer Form zur Berechnung von A_{∞} verwendet. Fallen die beiden Ergebnisse zusammen, so wird der erhaltene Wert mit aller Wahrscheinlichkeit dem wahren Werte von A_{∞} sehr nahe liegen.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass Gleichung (29) der Isotherme aller Stoffe genügt, nicht allein von Gasen, und dass sie häufig von Nutzen sein kann. Wenn es z. B. unmöglich ist, stetig vom Dampf zur Flüssigkeit entlang einer Isotherme zu gelangen, so ist klar, dass beim Übergange von einem gesättigten Dampfe zu seiner Flüssigkeit:

$$\psi = \psi' \quad \text{und} \quad P = P'$$

in Gleichung (29) ist. Es muss daher das Flächenstück A , algebraisch gerechnet, gleich Null sein. Das heisst, die zwei Flächenstücke auf den beiden Seiten der Linie konstanten Druckes P müssen gleich sein. Dies ist das wohlbekannte Prinzip von Maxwell.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichung von Clausius für den Dampfdruck wird vereinfacht.
2. Die Nützlichkeit und Bedeutung einer neuen Grösse, der Fugazität, wird auseinandergesetzt.
3. Der Einfluss der Temperatur und des Druckes auf die Fugazität wird durch einfache Gleichungen gegeben.
4. Eine einfache allgemeine Gleichung, welche jede mögliche Zustandsänderung eines einfachen Stoffes umfasst, wird aufgestellt.
5. Diese Gleichung beruht auf den Begriffen der Intensitäts- und Kapazitätsgrössen der Energie.
6. Diese Gleichung bestätigt sich durch die Bestimmung des Einflusses des Druckes auf die Fugazität.
7. Diese Gleichung bestätigt sich ferner durch die Bestimmung des Einflusses der Temperatur, wenn statt der Entropie eine neue Grösse als die Kapazitätsgrösse der Wärmeenergie betrachtet wird.
8. Diese Gleichung wird weiter bestätigt durch die Bestimmung des Einflusses der Oberflächenspannung auf die Fugazität.
9. Diese Gleichung wird weiter bestätigt durch die Bestimmung der Beeinflussung der Fugazität durch das elektrische Potential.
10. Es wird eine Methode entwickelt, durch welche die Fugazität aus dem Dampfdrucke gefunden werden kann.