

Diss. Leiden

1912: 26

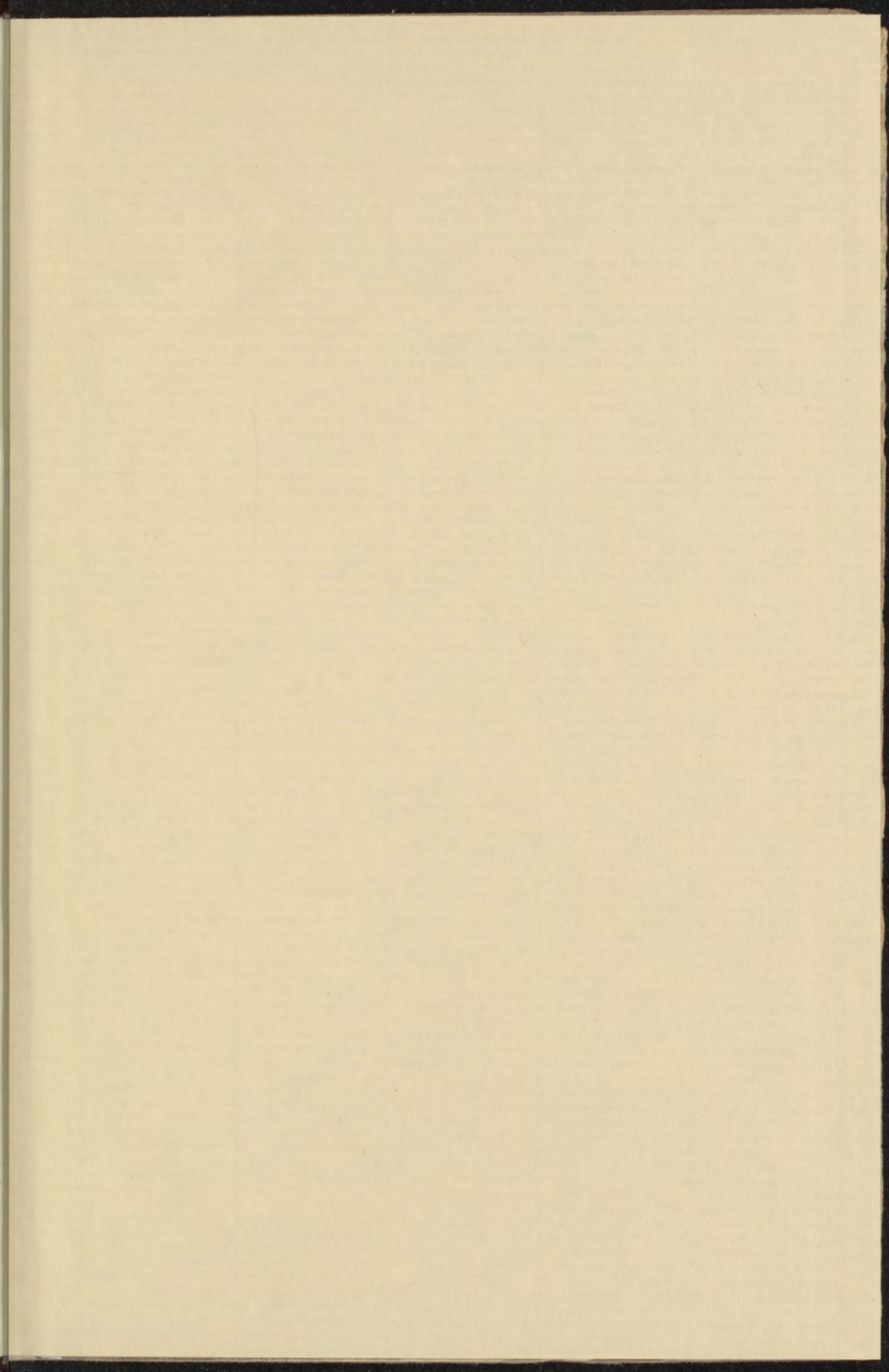


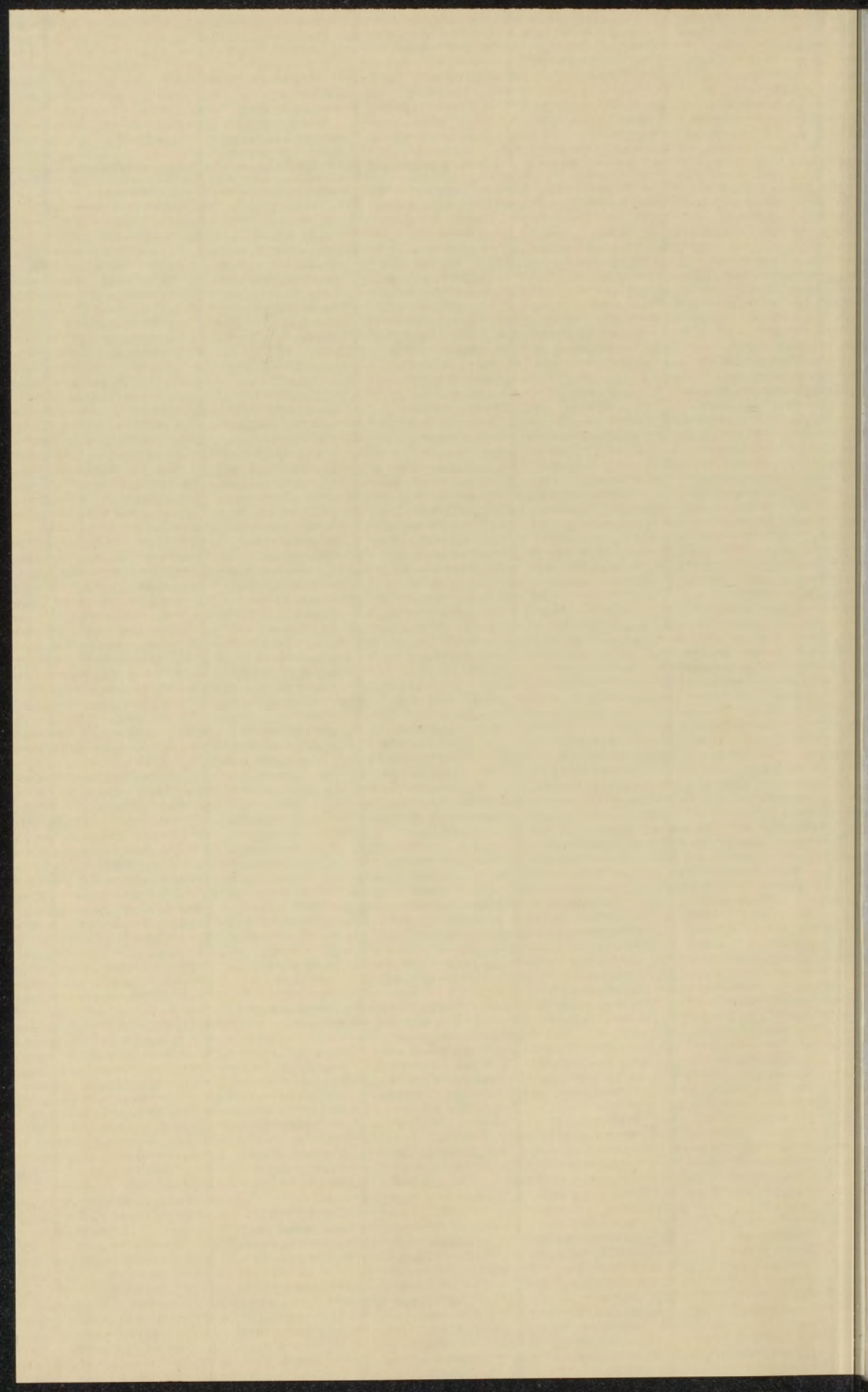
Diss. Leiden  
1912-26

Universiteit Leiden



2 091 398 9







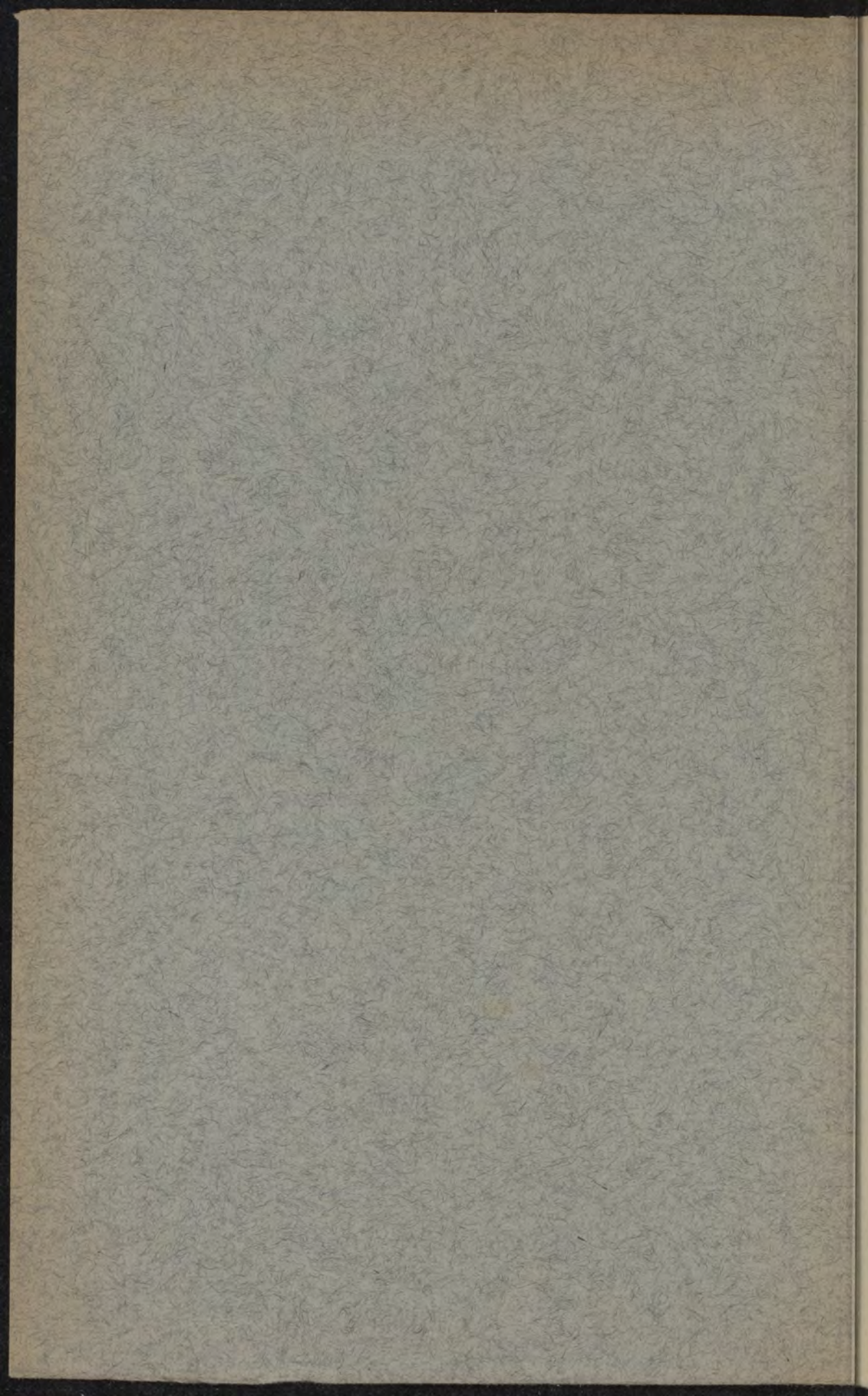
26

THEORIE DER THERMODYNAMISCHE  
FUNCTIES VOOR MENGSELS MET  
REAGEERENDE COMPONENTEN  
EN HARE TOEPASSINGEN  
IN DE PHASENLEER.

---

P. H. J. HOENEN S. J.

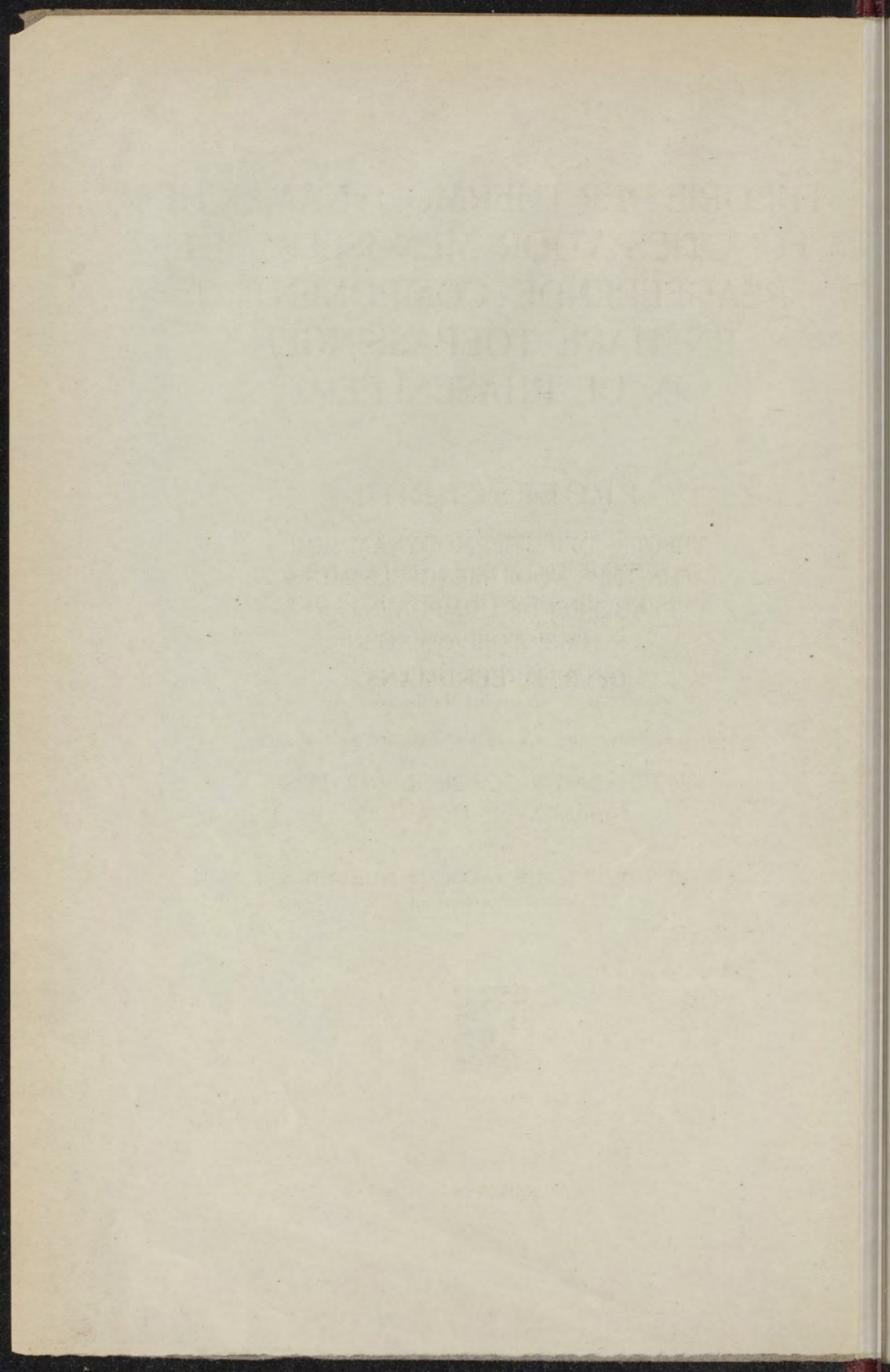






*Leiden 1912-26*

THEORIE DER THERMODYNAMISCHE  
FUNCTIES VOOR MENGSELS MET  
REAGEERENDE COMPONENTEN  
EN HARE TOEPASSINGEN  
IN DE PHASENLEER





THEORIE DER THERMODYNAMISCHE  
FUNCTIES VOOR MENGSELS MET  
REAGEERENDE COMPONENTEN  
EN HARE TOEPASSINGEN  
IN DE PHASENLEER.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE  
AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

**Dr. B. D. EERDMANS,**

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN

OP DINSDAG 8 OCTOBER 1912, DES  
NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

**PETRUS HUBERTUS JACOBUS HOENEN S. J.**

GEBOREN TE MAASTRICHT.



L. C. G. MALMBERG  
NIJMEGEN.

THEORIE DER THERMODYNAMISCHE  
FUNCTIES VOOR MENGSEL'S MET  
REAGERENDE COMPONENTEN  
EN HARE TOEPASSINGEN  
IN DE PHASENLEER

PROEFSCHRIFT

DOCTOR IN DE WISKUNDE  
VAN DE RIJSCHE UNIVERSITEIT TE AMSTERDAM

DE R. D. EERDMANS

OP DRAGDAG 6 OCTOBER 1913 DES  
SAMENKOMSTEN TE A. J. VAN

DE WISKUNDE EN DE NATUURKUNDE  
VAN DE RIJSCHE UNIVERSITEIT TE AMSTERDAM



AMSTERDAM  
1913



AAN MIJNE DIERBARE OUDERS.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO



Aanvaardt, Gij allen, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, wier onderwijs ik mocht genieten, de betuiging mijner erkentelijkheid voor de wetenschappelijke vorming, die ik van U ontving.

Voor al aan U, Hooggeleerde SCHREINEMAKERS, Hooggeschatte Promotor, breng ik mijn dank voor Uw zoo helder en systematisch onderricht, maar niet minder voor de welwillendheid, die Gij mij steeds hebt betoond en die zich bij de samenstelling van dit proefschrift niet verloochende. Ik hoop, dat het U niet spijten zal, dat Gij mij toestondt, mijne krachten te beproeven aan dit theoretische onderwerp.

Hooggeleerde FRANCHIMONT, de bezielde en bezielende voordracht Uwer colleges en de breede opvatting Uwer leiding bij het experimenteren zullen nooit uit mijne herinnering gewischt worden.

Ook Gij, Hooggeleerde LORENTZ, hebt bijzonder recht op mijne dankbaarheid voor de belangeloosheid en hulpvaardigheid, waarmede Gij mij voor het eerste deel van dit proefschrift Uwen scherpzinnigen steun hebt verleend.

# INVENTION

## TITLE

The present invention relates to a method of determining the relative humidity of a gas mixture by means of a hygrometer of the condensation type. The method is characterized in that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by means of a condenser which is cooled by a refrigerant. The refrigerant is a mixture of two or more substances, the composition of which is such that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by the condensation of the refrigerant.

The method is characterized in that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by means of a condenser which is cooled by a refrigerant. The refrigerant is a mixture of two or more substances, the composition of which is such that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by the condensation of the refrigerant.

The method is characterized in that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by means of a condenser which is cooled by a refrigerant. The refrigerant is a mixture of two or more substances, the composition of which is such that the condensation point of the water vapor in the gas mixture is determined by the condensation of the refrigerant.



# INHOUD.

---

INLEIDING. . . . .	BLADZ. 1
--------------------	----------

## EERSTE DEEL.

### THEORIE DER THERMODYNAMISCHE FUNCTIES VOOR MENGSELS MET REAGEERENDE COMPONENTEN.

#### EERSTE HOOFDSTUK.

##### Thermodynamische functies voor gasmengsels.

A. De evenwichtsvoorwaarde . . . . .	6
B. De functies $\eta$ , $\psi$ en $\zeta$ . . . . .	15

#### TWEEDE HOOFDSTUK.

##### Thermodynamische functies voor vloeistofmengsels.

A. Druk, Energie en Entropie van een vloeistofmengsel van onafhankelijke componenten. . . . .	20
B. Reageerende componenten. De evenwichtsvoorwaarde . . . . .	22
C. De functies $\eta$ , $\psi$ en $\zeta$ . . . . .	26
D. Andere afleiding der evenwichtsvoorwaarde . . . . .	30
E. Bevestiging der voorgaande theorie . . . . .	32

#### DERDE HOOFDSTUK.

##### Uitbreiding der theorie. Algemeene toepassingen.

A. Uitbreiding der theorie . . . . .	36
B. Vergelijking der hier gedefiniëerde functies met de gewone functies van de thermodynamica . . . . .	43
C. Heterogene evenwichten. „Valsche evenwichten” . . . . .	47
D. Ideale vloeistoffen . . . . .	49

---

## TWEEDE DEEL.

## TOEPASSINGEN DER THEORIE OP PROBLEMEN DER PHASENLEER.

## VIERDE HOOFDSTUK.

## Algemeene opmerkingen. Binaire stelsels.

	BLADZ.
A. Bruto- en netto-samenstelling. . . . .	53
B. Smeltlijnen in een binair stelsel met dissociërende verbinding	58
C. Smeltlijnen van binaire zoutmengsels met een gelijk ion .	66
D. Experimenteele gegevens . . . . .	74
1. Onderzoek van PLATO . . . . .	74
2. Onderzoek van JÄNECKE . . . . .	76
3. Onderzoek van WOLTERS . . . . .	78
4. Onderzoek van STERN . . . . .	78
5. Onderzoek van FOOTE en LEVY . . . . .	80
6. Onderzoek van SACKUR . . . . .	82
7. Onderzoek van ZANNINOVICH-TESSARIN . . . . .	83

## VIJFDE HOOFDSTUK.

## De „gewijzigde wet van RAOULT”.

## Uitbreiding dezer wet.

A. Algemeen bewijs voor de „gewijzigde wet van RAOULT” .	87
B. Uitbreiding van het voorgaande. Verlaging van een ( $n+1$ )-fasen-punt in een $n$ -componenten-stelsel . . . . .	93
a. Het ( $n+1$ )-fasen-punt is een eutectisch punt . . . . .	94
b. Het ( $n+1$ )-fasen-punt is een overgangspunt . . . . .	98
C. Experimenteele gegevens . . . . .	99
1. Onderzoek van LÖWENHERZ . . . . .	99
2. Andere onderzoekingen . . . . .	102

## ZESDE HOOFDSTUK.

## Ternaire stelsels. Isotherme van een zout in waterige oplossing met overmaat zuur of basis.

A. De graphische voorstelling. . . . .	104
B. Vergelijking der isotherme. . . . .	108
C. Nadere beschouwing der isotherme in het neutrale punt en zijne omgeving. . . . .	116
D. De experimenteele isotherme van <i>NaCl</i> . . . . .	122



	BLADZ.
<i>E.</i> Invloed van hydraten. . . . .	124
<i>a.</i> Hydraten van het zuur en de base. . . . .	124
<i>b.</i> Hydraten van <i>H</i> - en <i>OH</i> -ion. . . . .	130
<i>c.</i> Hydraat van het zout . . . . .	134
<i>d.</i> Hydraten der zout-ionen . . . . .	139
<i>e.</i> Gelijktijdige invloed van verschillende hydraten . . . .	144
<i>F.</i> Invloed van zure en basische zouten . . . . .	148
<i>G.</i> Samenvatting der resultaten . . . . .	151
<i>H.</i> Nadere beschouwing der oplosbaarheidsbeïnvloeding . . .	153
STELLINGEN. . . . .	161

174	A. Hübner von Waldheim
175	A. Hübner von Waldheim
176	A. Hübner von Waldheim
177	A. Hübner von Waldheim
178	A. Hübner von Waldheim
179	A. Hübner von Waldheim
180	A. Hübner von Waldheim
181	A. Hübner von Waldheim
182	A. Hübner von Waldheim
183	A. Hübner von Waldheim
184	A. Hübner von Waldheim
185	A. Hübner von Waldheim
186	A. Hübner von Waldheim
187	A. Hübner von Waldheim
188	A. Hübner von Waldheim
189	A. Hübner von Waldheim
190	A. Hübner von Waldheim
191	A. Hübner von Waldheim
192	A. Hübner von Waldheim
193	A. Hübner von Waldheim
194	A. Hübner von Waldheim
195	A. Hübner von Waldheim
196	A. Hübner von Waldheim
197	A. Hübner von Waldheim
198	A. Hübner von Waldheim
199	A. Hübner von Waldheim
200	A. Hübner von Waldheim



## INLEIDING.

Dat de thermodynamische functies de theoretische chemie groote diensten hebben bewezen, behoeven we hier niet te betoogen. Wel beweert NERNST,<sup>1)</sup> dat „alle Forscher, denen est nicht sowohl darauf ankam, vorhandene Resultate mathematisch aufzupolieren, sondern neue mit möglichster Vorsicht sicherzustellen, sich der ursprünglichen Methode von CARNOT und CLAUSIUS (d. w. z. van kringprocessen) bedienten”, maar deze bewering wordt door tal van feiten gelogenstraft. Verschillende uitkomsten, die de beschouwing van kringprocessen opgeleverd heeft, waren reeds te voren door GIBBS met behulp der thermodynamische functies verkregen. De grondslagen van het grootsche gebouw der phasenleer zijn alleen de thermodynamische functies en het is nauwelijks te denken, dat de beschouwing van kringprocessen alleen de resultaten der phasenleer had kunnen opleveren.

Op tweeërlei wijze maakt de phasenleer gebruik van de thermodynamische functies. Bij de eerste is het niet noodig, de afhankelijkheid dezer functies van de samenstelling van het beschouwde stelsel te kennen. De kennis van de algemeene eigenschappen dezer functies en van de wijze, waarop zij van energie, volume, temperatuur of drukking afhangen, leidt reeds tot een reeks van gevolgtrekkingen en geeft een overzicht van de mogelijke typen van evenwichten, die bij meer of minder gecompliceerde stelsels kunnen voorkomen, gelijk veel verhandelingen van ROOZEBOOM en SCHREINEMAKERS ons leeren.

Voor veel problemen moet de afhankelijkheid van de samenstelling bekend zijn. Voor een mengsel in volmaakt gastoestand is deze afhankelijkheid gegeven door den bekenden paradox van GIBBS. Hier tegen zijn bezwaren geopperd, waarop we later terugkomen, die echter voor een stelsel, waarin geen chemische reactie (associatie, dissociatie en dynamische isomerie inbegrepen) mogelijk is, een stelsel met „onafhankelijke componenten,” niet gelden. Voor toestanden van grooter dichtheid van zulk een stelsel kan men de thermodynamische functies berekenen volgens een methode, door VAN DER WAALS, LORENTZ en SCHREINEMAKERS uitgewerkt, die in het kort (we komen er later op terug) hierop

<sup>1)</sup> Theoret. Chem.<sup>5</sup> pg. 24.

neerkomt. Men denkt zich het stelsel eerst in zóó groot volume, dat de ideale gaswetten gelden. In dezen toestand zijn de thermodynamische functies volgens den paradox van GIBBS bekend. Drukken we dan het mengsel bij constante temperatuur langs omkeerbaren weg samen, tot de dichtheid, waarbij we het mengsel beschouwen, bereikt is. De verandering der functies voor iedere oneindig kleine volumevermindering is bekend; om de totale verandering te kennen, behoeven we slechts eene integratie bij constante temperatuur en (natuurlijk) constante samenstelling uit te voeren. Voor deze integratie is het noodig eene toestandsvergelijking in te voeren; VAN DER WAALS gebruikt hiervoor zijn bekende vergelijking voor binaire mengsels; LORENTZ en SCHREINEMAKERS laten deze toestandsvergelijking gedeeltelijk onbepaald; zij gebruiken nl. de ideale gaswet en voegen er een correctieterm aan toe, die functie is van de samenstelling en twee andere veranderlijken, volume en temperatuur of drukking en temperatuur. Deze berekening is geldig voor mengsels van willekeurige samenstelling; maar het resultaat bevat altijd een voorloopig niet nader bekende integraal, die echter voor een reeks van toepassingen te verwaarloozen is. Voert men omtrent genoemden correctieterm bepaalde onderstellingen in (b.v. door een van der Waalssche toestandsvergelijking), dan kan men natuurlijk de rekening verder voortzetten.

Deze methode is echter niet geldig voor mengsels met „reageerende componenten”, waarmee bedoeld zijn mengsels, waarin willekeurige chemische reacties mogelijk zijn: enkelvoudige of dubbele substitutie, associatie of dissociatie, onderlinge omzetting van dynamische isomeren.

Voor deze mengsels tracht VAN LAAR<sup>1)</sup> in zijne belangrijke onderzoekingen op de volgende wijze de thermodynamische functies en bepaaldelijk de vrije energie te berekenen: VAN LAAR beschouwt alleen een dissociërende stof (deze beschouwing is echter gemakkelijk uit te breiden tot een willekeurige reactie); de samenstelling is op de bekende wijze gegeven door den dissociatiegraad  $\beta$ . Eerst berekent VAN LAAR volgens GIBBS de waarde van  $\psi$  bij groot volume ( $\psi_V$ ) in functie van  $\beta$ ,  $v$  en  $T$ . Dan denkt hij zich het mengsel bij constante temperatuur samengedrukt tot grootere dichtheid en wel zóó, dat het dissociatie-evenwicht steeds blijft bestaan. De berekening verloopt dan als volgt:<sup>2)</sup>

„Comme le degré de dissociation  $\beta$  de la première composante est une fonction de  $T$  et  $v$ , on aura . . . :

$$\psi = \psi_V + \int_V^v \left[ \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_\beta dv + \left( \frac{\partial \psi}{\partial \beta} \right)_v \frac{\partial \beta}{\partial v} dv \right]$$

<sup>1)</sup> Zie vooral: Arch. Teyler. Ser. II, T. IX, 3e p. (1905) pg. 42 vg. en Ser. II, T. XI, 3e p. (1908) pg. 4, noot.

<sup>2)</sup> l. c. pg. 43.



Mais en vertu de l'équilibre de dissociation on aura constamment:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_v = 0$$

Car, l'équilibre s'étant installé, la fonction  $\psi$  ne variera plus, quand on varie virtuellement la grandeur  $\beta$ . On aura donc simplement:

$$\psi = \psi_V + \int_V^v \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_\beta dv$$

c.-à-d.

$$\psi = \psi_V - \int_V^v p_\beta dv$$

En substituant donc  $p_\beta$  par sa valeur  $\frac{\sum n_i RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ , on peut supposer  $\beta$  constant dans l'intégration  $\int p_\beta dv$ .  $\sum n_i$  stelt voor het aantal aanwezige grammoleculen.

Tegen deze berekening kan men verschillende bezwaren inbrengen. Vooreerst kan men zich de vraag stellen: van welke samenstelling is nu de berekende  $\psi$  een functie? Volgens de afleiding: van de samenstelling, die het mengsel in gastoestand zou hebben, niet van de werkelijke samenstelling bij grootere dichtheid. Immers  $\psi_V$ , functie van den dissociatiegraad in den gastoestand, blijft bij de samendrukking onveranderd, terwijl bij de integratie de grootheden  $n_i$  in  $\sum n_i$  ook constant blijven. Bedoeld is echter blijkbaar te komen tot een formule, waarin de waarden, die  $n_i$  etc. in den vloeistoestand hebben, voorkomen, want bij alle toepassingen der formule wordt  $\psi$  genomen als functie van de werkelijke samenstelling in den vloeistoestand.

Verder moet men met de substitutie

$$-\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_\beta = \frac{\sum n_i RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

voorzichtig zijn. Want om de integratie  $\int_V^v \left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_\beta dv$ , waarbij blijkens de afleiding het mengsel altijd in evenwicht is, tot een goed resultaat te brengen, moet men voor iedere oneindig kleine bijdrage  $\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_\beta dv$  tot de integraal  $\left(\frac{\partial \psi}{\partial v}\right)_\beta$  wel bij constante  $\beta$  nemen, maar iedere volgende waarde van  $\frac{\partial \psi}{\partial v}$  moet bij een eenigszins andere  $\beta$  genomen worden; we mogen dus  $\beta$  niet over het geheele integratiegebied constant nemen.

Eene graphische voorstelling kan dit toelichten. Bij constante  $T$  is  $\beta$

in den evenwichtstoestand functie van  $v$ . Men denke zich een  $\beta$ - $v$ -diagram ontworpen, dan wordt hierin het evenwicht bij verschillende volumina voorgesteld door een kromme. Men kan zeggen, dat het mengsel bij de samenpersing deze kromme doorloopt. Voor ieder oneindig klein stukje der kromme, dat het mengsel doorloopt, krijgt  $\psi$  een oneindig kleine aangroeiing. Deze aangroeiing is dezelfde als die, welke  $\psi$  zou krijgen, als het mengsel eerst oneindig weinig samengedrukt werd bij constante  $\beta$ , en het evenwicht zich dan weer bij constant volume zou instellen. De bijdrage tot  $\psi$ , die de laatste verandering oplevert, is echter altijd gelijk aan nul. Voor de integratie laten we het mengsel dus een gebroken lijn doorlopen, die uit oneindig veel deeltjes bestaat en zich nauw aansluit aan de evenwichtslijn. Substitueeren we echter, gelijk boven aangegeven,

$$-\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{\beta} = \frac{\sum n_i RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

en integreeren we dan bij constante  $\beta$  of  $n_1 \dots$ , dan denken we ons, dat het mengsel eene rechte doorloopt, evenwijdig aan de  $v$ -as.

Nog andere bezwaren kunnen tegen de berekening worden ingebracht; het bovenstaande is echter voldoende om in te zien, dat zij niet geldig is; op één bezwaar, n.l. tegen de invoering van de vergelijking

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right)_v = 0$$

als evenwichtsvoorwaarde, komen we in het eerste hoofdstuk terug.

Toch gebruikt VAN LAAR in zijne toepassingen een goede formule; hij neemt n.l. voor  $\psi$  een zelfde functie als men gebruikt voor een mengsel van onafhankelijke componenten en, gelijk wij zullen zien, leidt dit tot juiste resultaten.

Hoe echter tot dit resultaat te komen? Het ligt voor de hand, den toestand van een vloeibaar mengsel met reageerende componenten te vergelijken met den toestand van een mengsel van dezelfde werkelijke samenstelling in gasvorm en de verandering der thermodynamische functies door volumeverandering bij constante samenstelling te berekenen. Dit laatste mengsel is echter niet in evenwicht en men kan dus niet spreken van entropie, vrije energie of thermodynamischen potentiaal van dit mengsel; volgens de thermodynamica immers zijn deze functies alleen gedefiniëerd voor evenwichtstoestanden.<sup>1)</sup> We zullen dus

<sup>1)</sup> Voor meerphasige stelsels heeft men deze definities feitelijk reeds lang uitgebreid. Heeft men twee fasen, die in innerlijk evenwicht zijn, dan is b.v. de  $\psi$  van dit stelsel gelijk aan de som der grootheden  $\psi$  der afzonderlijke fasen. Brengt men de fasen met elkaar in aanraking en zijn zij niet met elkaar in evenwicht, dan blijkt, dat, bij constante  $v$  en  $T$ ,  $\psi$  afneemt. Is het evenwicht bereikt, dan varieert  $\psi$  niet meer bij een virtueele verandering bij constante  $v$  en  $T$ . Zie Lorentz, Abh. ueb. Theor. Phys. I, pg. 221 v.g.



trachten deze definities uit te breiden en ook aan mengsels, die niet in chemisch evenwicht zijn eene entropie, eene vrije energie en een thermodynamischen potentiaal toegekennen. Kunnen we deze functies dan berekenen voor den gastoestand en de verandering bij volumeverkleining onder constante samenstelling aangeven, dan zijn daarmee de functies ook voor vloeibare mengsels te berekenen.

De uitbreiding der thermodynamische functies tot toestanden, waarin geen evenwicht heerscht, kan nog andere resultaten opleveren. In de laatste jaren hebben de interessante heterogene evenwichten, die bij stoffen met dynamische isomerie, of in 't algemeen bij „pseudo-stelsels”, optreden, de aandacht van verschillende onderzoekers getrokken. Dat men, om deze evenwichten af te leiden en te overzien, aan de thermodynamische functies dacht, die in de fasenleer reeds zooveel dienst hadden bewezen, ligt voor de hand. En men heeft dan ook reeds met behulp van deze functies evenwichtsproblemen bij gevallen van dynamische isomerie opgelost, hierbij stilzwijgend onderstellend, dat fasen, die niet in innerlijk evenwicht zijn, een  $\zeta$ ,  $\psi$  of  $\eta$  hebben met dezelfde eigenschappen, die deze functies volgens hare definitie in de thermodynamica hebben. Kan men de uitgebreidere definitie in kwestie vinden, dan is hierdoor de genoemde onderstelling gerechtvaardigd, en bovendien de mogelijkheid van quantitative berekening gegeven.

Een tweede resultaat, dat de uitgebreidere definitie misschien nog zal kunnen opleveren, is de berekening van reactiesnelheden, waardoor ook dit deel der theoretische chemie in verband met de thermodynamica zou kunnen gebracht worden. Het ligt ten minste voor de hand, verband te onderstellen tusschen de reactiesnelheid en het verschil van de functies  $\zeta$ ,  $\psi$  of  $\eta$  in een bepaalden toestand van het stelsel met de waarde dezer functies in den evenwichtstoestand, of beter: met, wat men zou kunnen noemen, het verval dezer functies met het voortschrijden der reactie d. i. als we b.v. gelijk boven een dissociatiegraad  $\beta$  aannemen, de waarde der grootheden:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial \beta}\right)_{v,T}, \quad \left(\frac{\partial \eta}{\partial \beta}\right)_{\varepsilon,v}, \quad \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \beta}\right)_{p,T}.$$

Het is niet mijn doel in deze dissertatie reeds een onderzoek in deze richting te beginnen; ik tracht alleen te vinden de uitgebreidere definitie van  $\eta$ ,  $\psi$  en  $\zeta$ , de definitie, die ook geldt voor stelsels, die niet in evenwicht zijn; hieruit volgt van zelf de waarde dezer functies voor evenwichtstoestanden ook bij grootere dichtheid. De laatste hoofdstukken geven toepassingen der verkregen resultaten op problemen der fasenleer.

## EERSTE HOOFDSTUK.

### THERMODYNAMISCHE FUNCTIES VOOR EEN GASMENGSEL.

#### A. De Evenwichtsvoorwaarde.

Wij zullen onze besprekingen eerst beperken tot de entropie; de andere functies zijn dan gemakkelijk te behandelen. Voorloopig beschouwen we een gasmassa, waarin slechts één reactie mogelijk is, die we kunnen voorstellen door de stoechiometrische formule:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + n_3 A_3 + \dots = 0,$$

waarin de symbolen  $A_1 \dots$  de massa-eenheden der stoffen aangeven, die onderling reageeren, terwijl de getallen  $n_1 \dots$  zich verhouden als de „reactie-aequivalenten” of de met eenvoudige, geheele getallen verenigvuldigde moleculairgewichten der betreffende stoffen. Eenige der grootheden  $n_1 \dots$  zijn natuurlijk bij deze schrijfwijze negatief. Als massa-eenheid nemen we het gram. Als onafhankelijk veranderlijken kiezen we behalve de massa's  $m_1, m_2 \dots$ , het volume  $v$  en de absolute temperatuur  $T$ .

Bespreken we eerst de betrekking, waaraan deze grootheden moeten voldoen, opdat het gasmengsel in chemisch evenwicht zij. GIBBS <sup>1)</sup> leidde de evenwichtsvoorwaarde (met eenigszins andere notatie) af als volgt: De energie van het gasmengsel is gegeven door:

$$\epsilon = \sum m_i (c_i T + e_i), \quad (1)^2$$

waarin de grootheden  $c_i \dots$  en  $e_i \dots$  constanten van bekende betekenis voorstellen. De druk is gegeven door:

$$p v = T \sum a_i m_i, \quad (2)$$

<sup>1)</sup> Amer. Journ. of Sc. **118**, pg. 279 (1879).

<sup>2)</sup> Hierbij onderstelt Gibbs, dat de soortelijke warmte van gassen bij constant volume onafhankelijk van de temperatuur is. Wij maken deze onderstelling ook in onze volgende beschouwingen. Laten we deze onderstelling vallen, dan ondergaan de formules die we zullen verkrijgen, geen groote verandering, terwijl de gedachtengang geheel dezelfde blijft.



waarin de grootheden  $a_1, \dots$  weer bekende constanten zijn. Voor de entropie van het stelsel (dat in evenwicht is) geeft GIBBS de betrekking:

$$\eta = \sum m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1). \quad (3)$$

De constanten  $h_1, \dots$  hangen af van den nultoestand der entropie, dien men kiest.

Uit deze vergelijkingen leidt GIBBS de evenwichtsvoorwaarde af, door de variatie der entropie bij constante energie en volume gelijk nul te stellen en vindt:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots) = 0, \quad (4)$$

waarin gesteld is:

$$\left. \begin{aligned} \sum n_i a_i &= a \\ \sum n_i c_i &= c \\ \sum n_i e_i &= e \\ \sum n_i h_i &= h \\ k &= h - a - c \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

GIBBS (l. c. pg. 280) wijst er uitdrukkelijk op, dat hij uitgaat van de onderstelling, dat de geldigheid der formules (1), (2) en (3) ook voor gasmengsels met reageerende componenten („convertible components”) doorgaat, en dat de vergelijking

$$(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$$

inderdaad de evenwichtsvoorwaarde levert. De geldigheid van (1) en (2) wordt, gelijk GIBBS in de beroemde verhandeling <sup>1)</sup> „On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” zegt, algemeen aangenomen, en dit zullen wij eveneens doen. Voor de geldigheid van (3) en de evenwichtsvoorwaarde geeft hij op de aangehaalde plaats der Transactions eenige beschouwingen, „which give a degree of probability to these assumptions”. Men ziet het: GIBBS gaat met de noodige omzichtigheid te werk.

Bespreken we eerst de laatste aanname, nl. dat de vergelijking  $(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$  inderdaad de evenwichtsvoorwaarde is. Men komt tot deze vergelijking (en tot de overeenkomstige vergelijkingen  $(d\psi)_{v, T} = 0$  en  $(d\zeta)_{p, T} = 0$ ) door bij constante energie en constant volume (resp. volume en temperatuur, druk en temperatuur) de reactie oneindig weinig te laten voortgaan en de  $\eta$  ( $\psi$  of  $\zeta$ ) van den gevariëerden toestand te vergelijken met die van den oorspronkelijken. Het verschil, voor grootheden van de eerste orde, gelijk 'nul gesteld geeft dan de vergelijking in kwestie.

Hiertegen heeft men de tegenwerping gemaakt, dat de gevariëerde toestand geen evenwichtstoestand is, dus geen entropie ( $\psi$  of  $\zeta$ ) heeft, dat men dus ook niet de entropie van den evenwichtstoestand met die

<sup>1)</sup> Trans. Connect. Acad. III, pg. 236.

van den gevariëerden toestand kan vergelijken. <sup>1)</sup> Vandaar ook dat men, strikt genomen, bij dergelijke homogene evenwichten niet van een maximum der entropie of van een minimum van  $\psi$  of  $\zeta$  kan spreken.

De hier volgende afleiding der evenwichtsvoorwaarde vermijdt deze opwerping; we onderstellen niet de geldigheid der vergelijking  $(d\eta)_{\varepsilon v} = 0$ , maar alleen de vergelijkingen (1), (2) en (3) en de tweede hoofdwet. We beschouwen twee evenwichtstoestanden, die oneindig dicht bij elkaar liggen. Voor den overgang van den eersten toestand in den tweeden zij noodig de toevoer eener hoeveelheid warmte  $dQ$ , de aangroeiing der entropie zij  $d\eta$ , dan hebben we volgens de tweede hoofdwet:

$$\frac{dQ}{T} = d\eta.$$

Volgens de eerste hoofdwet hebben we

$$\frac{dQ}{T} = \frac{\sum m_1 c_1}{T} dT + \frac{\sum m_1 a_1}{v} dv + \frac{1}{T} \sum (c_1 T + e_1) dm_1.$$

Uit (3) volgt

$$d\eta = \frac{\sum m_1 c_1}{T} dT + \frac{\sum m_1 a_1}{v} dv + \sum (c_1 \log T + a_1 \log \frac{v}{m_1} + h_1 - a_1) dm_1.$$

De differentiaal  $dm_1 \dots$  voldoen blijkens onze stoechiometrische formule aan de betrekkingen:

$$dm_1 : dm_2 : dm_3 \dots = n_1 : n_2 : n_3 \dots,$$

die we kunnen schrijven:

$$\frac{dm_1}{n_1} = \frac{dm_2}{n_2} = \frac{dm_3}{n_3} = \dots = dz. \quad (6)$$

Stellen we nu  $\frac{dQ}{T} = d\eta$  en houden we rekening met (6) dan resulteert er:

$$\left[ \sum n_1 c_1 + \frac{\sum n_1 e_1}{T} \right] dz = \left\{ \sum n_1 (c_1 \log T + a_1 \log v + h_1 - a_1) - \sum a_1 n_1 \log m_1 \right\} dz$$

hetgeen we na deeling door  $dz$  met het oog op de notaties (5) kunnen schrijven:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log (m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots) = 0, \quad (4)$$

dezelfde betrekking (4), die we boven vonden.

<sup>1)</sup> Deze opwerping kan men niet maken tegen het gebruik dat de phasenleer maakt van hetzelfde principe ter bepaling van het heterogeen evenwicht. Daar is de gevariëerde toestand een toestand van innerlijk evenwicht voor iedere phase; in dit geval zijn echter, gelijk we in de inleiding zagen, de thermodynamische functies met hare eigenschappen bekend, ook al zijn de phasen niet in heterogeen evenwicht.



Deze afleiding berust nu nog op de tweede aanname van GIBBS, in (3) geformuleerd. Voor een reeks van stelsels kunnen we deze aanname rechtvaardigen door eene beschouwing, die we gedeeltelijk aan PLANCK<sup>1)</sup> ontleenen.

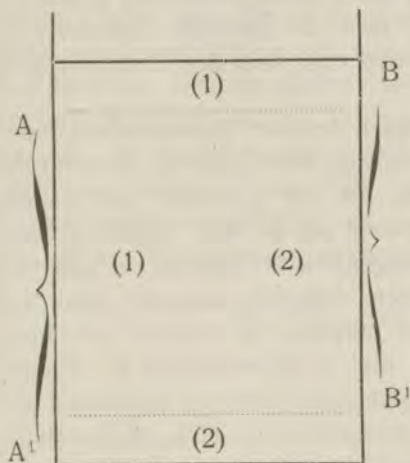


FIG. 1.

PLANCK beschouwt een binair gasmengsel, opgesloten in een cylinder waarin vier zuigers aanwezig zijn, twee onbeweeglijke A en A', twee beweegbare B en B', wier afstand constant blijft. A' en B zijn ondoordringbaar voor alle stoffen, A is alleen doordringbaar voor het eerste gas, B' voor het tweede; de ruimte boven B is luchtledig, in de ruimte tusschen A en B' bevindt zich het mengsel. Door deze inrichting kan men de gassen omkeerbaar mengen en ontmengen, terwijl een eenvoudige redeneering leert, dat, wanneer dit bij constante temperatuur geschiedt, geen

warmtetoever nodig is, en dus de entropie niet verandert.

Hieruit volgt van zelf de paradox van GIBBS, die gemakkelijk tot een mengsel van meer dan twee gassen kan worden uitgebreid en in (3) geformuleerd is. Deze beschouwing geldt volkomen voor een mengsel van onafhankelijke componenten; voor een mengsel met reagerende componenten moeten we een wijziging aanbrengen. Want verwijderen we b.v. één der gassen door een halfdoordringbaren wand, dan verschuift daardoor het evenwicht in de overblijvende gasmassa en de hoeveelheden der componenten blijven niet constant, wat in de bovenstaande redeneering ondersteld wordt. We moeten dus de scheiding van reagerende gassen enigszins anders denken en wel als volgt: Het gasmengsel bevindt zich tusschen A en B'; A is doordringbaar voor twee der gassen en wel twee, waarvan de grootte  $n$  in onze stoichiometrische vergelijking van teeken verschilt (die dus in een gewone reactievergelijking in verschillende leden staan), B' is doordringbaar voor al de andere gassen. Nu is in de gasmengsels beneden B' en boven A geen reactie meer mogelijk en daar alle gassen bij het verplaatsen der zuigers in dezelfde verhouding aan de ruimte tusschen A en B' onttrokken worden, waarin zij in die ruimte aanwezig zijn, wordt het evenwicht door de beweging der zuigers niet verplaatst. We kunnen dus het

<sup>1)</sup> Thermodynamik § 236.

gasmengsel omkeerbaar, zonder de verhouding der componenten te veranderen, splitsen in twee mengsels van onafhankelijke componenten (immers in beide is geen reactie meer mogelijk), die ieder afzonderlijk het vroegere volume hebben. Bij deze omkeerbare splitsing heeft, wanneer zij bij constante  $T$  wordt uitgevoerd, geen warmtewisseling plaats en blijft de entropie dus constant. Daar voor de partiële mengsels de paradox van GIBBS geldt, geldt deze dus ook voor het totale mengsel met reageerende componenten.

Maar niet voor ieder dergelijk mengsel. Immers bovenstaande redeneering is niet toepasselijk op gevallen van dissociatie en dynamische isomerie. Daarbij bestaat minstens één lid der (gewoon geschreven) reactievergelijking uit slechts één symbool, en de stof, daardoor voorgesteld, zal, ook al kan men ze een oogenblik afzonderen, in gasvorm altijd het mengsel teruggeven. Voor een dergelijk mengsel gaat dus bovenstaande redeneering niet op en we mogen er de formule van GIBBS niet zonder meer op toepassen. Wat niet te verwonderen is: immers deze vergelijkt de entropie van een gasmengsel met de entropieën der zuivere componenten. Maar de zuivere dissociërende stof, of de zuivere dynamische isomeren zijn in gasvorm niet in evenwicht en hebben dus geen entropie.

Uit het bovenstaande volgt, dat formule (3) en daarmee onze afleiding der evenwichtsvoorwaarde geldig is voor een stelsel met een chemische reactie, mits dit geen dissociatie of omzetting van dynamische isomeren is. Willen we dus de evenwichtsvoorwaarde voor alle stelsels bewijzen, dan mogen we formule (3) niet gebruiken. Dit geschiedt in de volgende afleiding, waar we alleen (1) en (2) aannemen.

Beschouwen we weer twee oneindig dicht bij elkaar liggende evenwichtstoestanden van ons stelsel. Om het stelsel van den eersten toestand in den tweeden over te voeren, is een hoeveelheid warmte  $dQ$  nodig.

Berekenen we de waarde der grootheid  $\frac{dQ}{T}$ . Hierbij bedenken we het volgende: Omdat er eene evenwichtsvoorwaarde bestaat:

$$f(v, T, m_1, m_2, \dots) = 0,$$

is één der veranderlijken, stel  $T$ , functie der andere. Verder is bij de beschouwde toestandsverandering slechts één der grootheden  $m_1, \dots$  onafhankelijk veranderlijk; immers, als de aangroeiing van één dezer grootheden bekend is, zijn die der andere door (6) gegeven. De toestand is dus, bij bepaalde bruto-samenstelling, behalve door  $v$  slechts door één andere onafhankelijk veranderlijke bepaald; het best kiezen we als zoodanig eene grootheid  $z$ , die aangeeft, hoever de reactie in een of

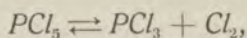


andere richting gevorderd is; gedeeltelijk hebben we reeds van deze veranderlijke gebruik gemaakt nl. in de betrekkingen (6). Om nu de grootheden  $m_1, \dots$  in deze veranderlijke uit te drukken, dienen wij ze nader te bepalen. De bruto-samenstelling kunnen we b.v. aangeven door de hoeveelheden  $M_1, M_2, \dots$  der stoffen, die aanwezig zijn, als we de reactie zoover mogelijk verschoven denken naar den kant der stoffen, die in de reactievergelijking een negatieve  $n$  hebben; dan is de hoeveelheid van minstens één der stoffen met positieve  $n$  gelijk nul; zijn er dan in een willekeurigen anderen toestand aanwezig de hoeveelheden  $m_1, m_2, \dots$ , dan zijn de totale aangroeiingen  $m_1 - M_1, m_2 - M_2, \dots$ . Deelen we ieder dezer aangroeiingen door den bij iedere stof behoorenden coëfficiënt  $n$  onzer reactievergelijking, dan zijn de resulterende quotiënten onderling gelijk. Stellen we nu deze quotiënten gelijk  $z$ , dan hebben we:

$$\frac{m_1 - M_1}{n_1} = \frac{m_2 - M_2}{n_2} = \dots = z; \quad (7)$$

$z$  is een grootheid, die kan variëeren van nul (nultoestand) tot een zekere positieve waarde, die bereikt wordt, als één der grootheden  $m$  (van een stof met negatieve  $n$ ) nul wordt. Door de vergelijkingen (7) is de beteekenis van  $z$  volkomen vastgelegd; de grootte van  $z$  bepaalt bij gegeven nultoestand de samenstelling van het mengsel geheel. Door differentiatie van (7) krijgen we naar behooren (6).

Als de beschouwde reactie een dissociatie is, b.v.



en we kiezen als nultoestand den toestand van zoo groot mogelijke associatie van  $PCl_5$ , dan is  $z$  de bekende dissociatiegraad; naar analogie hiervan kunnen we in het algemeene geval  $z$  „reactiegraad” noemen. De reactiegraad geeft dus aan, hoeveel „reactie-aequivalenten” van iedere stof (d. i. het product van het aantal gram der stof met haar reactiecoëfficiënt  $n$ ) er moeten ontstaan om van den nultoestand tot den beschouwdn toestand te komen.

Wanneer nu eene grootheid  $F$  functie is van  $m_1, \dots$ , dus voor de beschouwde toestandsverandering van  $z$ , behoeven we natuurlijk niet eerst de substituties, door (7) gegeven, uit te voeren; om deze functie naar  $z$  te differentiëeren bedenken we, dat

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \sum n_1 \frac{\partial F}{\partial m_1}. \quad (8)$$

Gaan we nu over tot de berekening van  $\frac{dQ}{T}$ . We vinden:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{d\varepsilon + pdv}{T} =$$

$$= \frac{1}{T} \left\{ \sum n_1 (c_1 T + e_1) + \sum (m_1 c_1) \frac{\partial T}{\partial z} \left\{ dz + \frac{1}{T} \left\{ \frac{T}{v} \sum a_1 m_1 + \sum (m_1 c_1) \frac{\partial T}{\partial v} \right\} dv \right\} \right.$$

of, met het oog op (5)

$$\frac{dQ}{T} = \left\{ c + \frac{e}{T} + \frac{\sum m_1 c_1}{T} \frac{\partial T}{\partial z} \right\} dz + \left\{ \frac{\sum a_1 m_1}{v} + \frac{\sum m_1 c_1}{T} \frac{\partial T}{\partial v} \right\} dv. \quad (8a)$$

Volgens de tweede hoofdwet moet deze uitdrukking een totale differentiaal zijn; de coëfficiënt van  $dz$ , partiël gedifferentieerd naar  $v$ , moet dus gelijk zijn aan den coëfficiënt van  $dv$ , partiël gedifferentieerd naar  $z$ . Voeren we deze operaties uit, dan resulteert er:

$$-\frac{e}{T^2} \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{a}{v} + \frac{c}{T} \frac{\partial T}{\partial v}. \quad (9)$$

Bij de integratie dezer vergelijking kunnen we in plaats van  $z$  de grootheden  $m_1, m_2 \dots$  weer invoeren. Immers, (9) heeft betrekking op twee oneindig dicht bij elkaar gelegen evenwichtstoestanden, voor iedere willekeurig gekozen bruto-samenstelling; daardoor kunnen we  $v, m_1, m_2$  enz. (ten minste binnen zekere grenzen) willekeurig kiezen; immers men kan altijd de temperatuur zoodanig regelen, dat er juist evenwicht is. Dus zijn werkelijk  $v, m_1, m_2$  enz. als onafhankelijk veranderlijken te beschouwen.

De vergelijking (9) is dan gemakkelijk te integreeren, omdat de variabelen te scheiden zijn. We hebben n.l.:

$$\frac{a}{v} (dv)_{m_1, m_2, \dots} = - \left( \frac{c}{T} + \frac{e}{T^2} \right) (dT)_{m_1, m_2, \dots},$$

waaruit onmiddellijk de integraalvergelijking kan opgeschreven worden:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - F(m_1, m_2, \dots) = 0. \quad (10)$$

Om de functie  $F$  te leeren kennen roepen wij de evenwichtsvoorwaarde der kinetische gastheorie te hulp, die ook experimenteel bevestigd is. We komen dan, volgens GULDBERG en WAAGE, voor onze reactie tot de evenwichtsvoorwaarde:

$$n_1 \bar{a}_1 \log m_1 + n_2 \bar{a}_2 \log m_2 + \dots = a \log v + f(T),$$

waarin  $f(T)$  eene onbekende functie is van de temperatuur, onafhankelijk van  $v, m_1 \dots$ . Identificeeren we deze evenwichtsvoorwaarde met (10) dan krijgen we:

$$F(m_1, m_2, \dots) - (n_1 \bar{a}_1 \log m_1 + n_2 \bar{a}_2 \log m_2 + \dots) = c \log T - \frac{e}{T} - f(T).$$



Daar het eerste lid dezer vergelijking onafhankelijk is van  $v$  en  $T$  en het tweede van  $v, m_1, \dots$ , kunnen beide leden slechts een constante zijn.

We hebben dus

$$F(m_1, m_2, \dots) = n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \dots - k. \quad (11)$$

Substitutie hiervan in (10) geeft weer de evenwichtsvoorwaarde (4), die we nu dus zonder (3) te onderstellen hebben afgeleid.

De thermodynamica vult volgens deze beschouwing de wet van GULDBERG en WAAGE aan, door de temperatuurfunctie  $f(T)$ , die deze onbepaald laat, nader aan te geven.

Merken we echter nog op, dat onze afleiding nog niet voor alle gevallen opgaat. Bekend is n.l., dat het evenwicht dikwijls onafhankelijk is van het volume; dus zou in vergelijking (8a)

$$\frac{\partial T}{\partial v} = 0$$

zijn. Dan levert bovenstaande methode alleen tot resultaat  $a = 0$  of

$$n_1 a_1 + n_2 a_2 + \dots = 0.$$

Dit beteekent: als door de reactie het aantal moleculen niet verandert heeft het volume geen invloed op het evenwicht. Dat echter in dit geval toch formule (4) blijft gelden, waarin dan  $a = 0$ , zullen we *onderstellen*. Voor reacties, in wier vergelijking meer dan één stof in beide leden voorkomt, volgt deze evenwichtsvoorwaarde nog uit de door ons gewijzigde beschouwing van PLANCK.

Vóór we uit de evenwichtsvoorwaarde verdere gevolgtrekkingen maken, zullen we vergelijking (9) nog volgens een andere methode afleiden. Daartoe gaan we uit van de bekende thermodynamische betrekking:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p, \quad (12)$$

die voor elk stelsel geldt, dat in evenwicht is, waarvan de toestand door  $v$  en  $T$  bepaald is en dat aan geen andere kracht onderworpen is dan een druk  $p$ . Ook in het door ons beschouwde geval is zij op de evenwichtstoestanden toepasselijk, waarbij echter te bedenken is, dat ook  $\varepsilon$  van  $v$  en  $T$  afhangt.

Uit (1) volgt nu, daar  $m_i$  enz. volgens (7) van  $\varepsilon$  afhangen:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \sum n_i (c_i T + e_i) = (cT + e) \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}.$$

Uit (2)

$$T \frac{\partial p}{\partial T} - p = \frac{T^2}{v} \frac{\partial z}{\partial T} \sum a_i n_i = \frac{aT^2}{v} \frac{\partial z}{\partial T}.$$

Substitueeren we dit in (12), dan komt er

$$(cT + e) \frac{\partial z}{\partial v} = \frac{aT^2}{v} \frac{\partial z}{\partial T} \quad (12a)$$

of

$$\frac{\frac{\partial z}{\partial v}}{\frac{\partial z}{\partial T}} = \frac{\frac{aT^2}{v}}{cT + e}. \quad (12b)$$

Nu hebben we als  $v$ ,  $T$  en  $z$  voldoen aan eene vergelijking:

$$f(v, T, z) = 0,$$

de bekende analytische betrekking:

$$\frac{\frac{\partial z}{\partial v}}{\frac{\partial z}{\partial T}} = - \frac{\partial T}{\partial v}.$$

zoodat we (12b) kunnen schrijven:

$$\frac{\partial T}{\partial v} = - \frac{\frac{aT^2}{v}}{cT + e},$$

hetgeen niets anders is dan (9).

De bovenstaande vergelijking (12a) maakt het duidelijk, waarom de thermodynamica de redeneering van GULDBERG en WAAGE op bovengezegde wijze<sup>1)</sup> kan aanvullen. Immers die redeneering leert ons hoe bij bepaalde temperatuur de dissociatie- of reactiegraad  $z$  van het volume afhangt; zij doet ons de waarde van  $\frac{\partial z}{\partial v}$  kennen. De betrekking (12a) bepaalt dan  $\frac{\partial z}{\partial T}$ , geeft ons dus aan, hoe de reactiegraad van de temperatuur afhangt. Het is dus begrijpelijk, dat wij zoo tot de kennis der temperatuurfunctie komen.

<sup>1)</sup> Zie pag. 13.



### B. De Functies $\eta$ , $\psi$ en $\xi$ .

In de volgende beschouwingen stellen we ter bekorting het eerste lid der evenwichtsvoorwaarde (4) (ook voor niet-evenwichtstoestanden):

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots) = \phi. \quad (13)'$$

Beschouwen we de afhankelijkheid van  $\phi$  van de grootheden  $m_1, \dots$  voor een stelsel van bepaalde bruto-samenstelling. Het verband tusschen deze, den reactiegraad  $\alpha$  en de grootheden  $m_1, \dots$  is door (7) gegeven.

We kunnen nu den toestand van ons stelsel in een  $T$ - $v$ - $\alpha$  diagram voorstellen. De  $\alpha$ -as loope naar rechts, de  $v$ -as naar boven, de  $T$ -as naar achteren of naar voren. Het diagram strekt zich in de richting der  $T$ - en  $v$ -assen uit tot in het oneindige; langs de  $\alpha$ -as is het beperkt; het strekt zich uit van  $\alpha = 0$  tot de boven aangegeven maximum-waarde van  $\alpha$ .

De vergelijking (4), die we nu kort kunnen schrijven

$$\phi = 0,$$

stelt voor een vlak in de  $T$ - $v$ - $\alpha$ -ruimte. Dit vlak, dat we evenwichtsvlak zullen noemen, verdeelt het diagram in twee helften; we zullen nu deze stelling bewijzen: in ieder dezer helften op zichzelf heeft de grootte  $\phi$  overal hetzelfde teeken; dit teeken is in de beide helften verschillend.

Deze stelling is gemakkelijk te bewijzen: In het evenwichtsvlak is  $\phi = 0$ ; verwijderd zich de toestand van het stelsel van het evenwichtsvlak in een richting evenwijdig aan de  $\alpha$ -as (dus bij constante  $v$  en  $T$ ), dan wordt de grootte van  $\phi$  bepaald door de verandering van den term  $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots)$ . Gaan we nu van het evenwichtsvlak uit naar rechts, naar grootere  $\alpha$ ; dan worden blijkens onze aannamen die grootheden  $m$ , die een positieven exponent  $na$  hebben, grooter, die met negatieven exponent kleiner; de uitdrukking  $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots)$  wordt dus grooter en bij de maximum-waarde van  $\alpha$ , waar de  $m$  van een der stoffen met negatieve  $n$  nul wordt, oneindig groot. Op dezelfde wijze blijkt, dat de term  $\log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots)$  kleiner wordt, als we van het evenwichtsvlak uit naar links gaan, en dat hij  $-\infty$  wordt voor  $\alpha = 0$ .

De grootte  $\phi$ , waarin de term in kwestie met het negatieve teeken voorkomt, neemt dus bij de eerste operatie steeds af, bij de tweede operatie steeds toe. Daar dit geldt voor iedere  $T$  en  $v$ , hebben we dezen regel: In de linkerhelft van het diagram is  $\phi$  positief, in de rechterhelft negatief; aan de grenzen (bij eindige  $T$  en  $v$ ) is  $\phi + \infty$  of  $-\infty$ .

<sup>1</sup> De grootte  $\phi$  kunnen we reactiediscriminant noemen.

Met behulp van dit resultaat zullen we nu een entropiefunctie opstellen voor een toestand, waarin geen chemisch evenwicht heerscht.

We nemen bij definitie als entropie van een gasmengsel, (dat niet in chemisch evenwicht behoeft te zijn), bestaande uit de hoeveelheden (grammen)  $m_1, m_2$ , enz. der componenten bij een temperatuur  $T$  en een volume  $v$ , dezelfde functie  $\eta$ , die naar GIBBS geldt voor een mengsel van onafhankelijke componenten en stellen dus:

$$\eta = \sum m_i (c_i \log T + a_i \log v - a_i \log m_i + h_i).$$

De beteekenis der constanten  $h_i$  zullen we later bespreken. Van deze functie zullen we eenige eigenschappen opsporen. Daartoe denken we ons het mengsel buiten den evenwichtstoestand; de reactie voert het dan naar den evenwichtstoestand en de hoeveelheden der componenten groeien aan met  $dm_1, dm_2$ , enz.; tegelijk onderstellen we om de algemeenheid dat  $v$  toeneemt met  $dv$ ,  $T$  met  $dT$ . Berekenen we voor deze verandering de waarde van het verschil  $d\eta - \frac{dQ}{T}$ .

$$d\eta = \frac{dT}{T} \sum m_i c_i + \frac{dv}{v} \sum m_i a_i + \sum n_i (c_i \log T + a_i \log \frac{v}{m_i} + h_i - a_i) dz.$$

$$\frac{dQ}{T} = \frac{dT}{T} \sum m_i c_i + \frac{dv}{v} \sum m_i^* a_i + \sum n_i \left( \frac{c_i T + e_i}{T} \right) dz.$$

Met inachtneming der notaties (5) en van (13) vinden we voor het verschil

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \Phi dz. \quad (14)$$

Bij deze afleiding denken we de reactie zóó langzaam verlopend, dat  $T$  in het geheele stelsel overal even groot is en dat we op elk oogenblik  $\epsilon$  en  $p$  uit de vroegere formules (1) en (2) kunnen berekenen.

*Discussie van formule (14).* Wanneer het stelsel zich rechts van het evenwichtsvlak in het  $T-v-z$ -diagram bevindt, is  $dz$  negatief. Immers nemen we een bepaald punt rechts van het evenwichtsvlak; houden we  $T$  en  $v$  constant, dan zal de reactie het systeem naar den evenwichtstoestand brengen en het figureerende <sup>1)</sup> punt verplaatst zich evenwijdig aan de  $z$ -as zóó, dat  $z$  afneemt; brengen we door het punt in kwestie een vlak loodrecht op de  $z$ -as, dan geldt hetzelfde voor alle punten van dit vlak, die rechts van het evenwichtsvlak liggen. Oefenen we van buiten een willekeurigen invloed uit op het systeem, zoodat  $v$  en  $T$  oneindig

<sup>1)</sup> Met deze benaming bedoelen we: het punt, dat in het diagram een bepaalden toestand van ons stelsel voorstelt.



weinig veranderen, dan zal deze invloed alleen het figureerende punt verplaatsen in het vlak loodrecht op de  $x$ -as; tijdens deze verplaatsing verschuift de reactie elk oogenblik het figureerende punt naar het evenwichtsvlak zoodanig, dat  $x$  afneemt;  $dx$  is dus rechts van het evenwichtsvlak steeds negatief.  $\Phi$  is daar, gelijk we zagen, ook negatief, derhalve is

$$d\eta > \frac{dQ}{T}.$$

Links van het evenwichtsvlak zijn  $dx$  en  $\Phi$  beiden positief en dus geldt ook daar deze ongelijkheid.

*Bij niet omkeerbare veranderingen is dus algemeen*

$$d\eta > \frac{dQ}{T}.$$

In het evenwichtsvlak is  $\Phi = 0$  en  $d\eta = \frac{dQ}{T}$ ,<sup>1)</sup> waarvan we boven zijn uitgegaan;  $d\eta - \frac{dQ}{T}$  zou echter nog op andere wijze nul kunnen worden; nl. als  $dx = 0$  buiten het evenwicht m. a. w. als de reactie practisch stilstaat, gelijk b.v. bij een mengsel van  $H_2$ ,  $O_2$  en  $H_2O$  bij lage temperatuur het geval is; maar dan kan men de beschouwde verandering ook als volmaakt omkeerbaar beschouwen en *we hebben dus algemeen voor omkeerbare veranderingen*

$$d\eta = \frac{dQ}{T}.$$

Beschouwen we een verandering bij constante  $\varepsilon$  en  $v$ , dan is  $dQ = 0$  en (14) wordt

$$(d\eta)_{\varepsilon, v} = \Phi dx. \quad (15)$$

Passen we op deze formule de beschouwingen van boven toe, dan blijkt: nadert het stelsel bij constante  $\varepsilon$  en  $v$  den evenwichtstoestand, dan neemt  $\eta$  voortdurend toe en is in het evenwicht een maximum. Het gewone principe: „er is evenwicht, als de entropie bij constante  $\varepsilon$  en  $v$  een maximum is,” dat, gelijk we boven zagen, bij de gewone beteekenis van entropie op homogene stelsels niet van toepassing is, is dus wel geldig volgens de hier aangenomen definitie van entropie.

Vervangen we in (14)  $dQ$  weer door  $d\varepsilon + p dv$  en vermenigvuldigen we met  $-T$ , dan komt er:

$$d\varepsilon - T d\eta + p dv = -T \Phi dx. \quad (16)$$

<sup>1)</sup> Op oneindig kleinen afstand van het evenwichtsvlak is  $\Phi dx$  oneindig klein van de tweede orde.

Voor een verandering bij constante  $T$  en  $v$  wordt dit

$$d(\epsilon - T\eta)_{v, T} = -T\Phi dz$$

of als we stellen

$$\epsilon - T\eta = \psi \quad (17)$$

$$(d\psi)_{v, T} = -T\Phi dz. \quad (18)$$

Een analoge discussie als die van formule (14) leert ons hier: „door de reactie neemt de functie  $\psi$  bij constante  $v$  en  $T$  af, tot de evenwichtstoestand bereikt is; in het evenwicht is  $\psi$  minimum”. Dit principe is, gelijk we boven zagen, bij de gewone definitie van  $\psi$ , strikt genomen, niet geldig.

Voor iederen toestand van ons stelsel heeft  $\psi$  een bepaalde waarde; deze hangt, behalve van  $m_1, m_2 \dots$ , af van twee andere veranderlijken. Om deze geschikt te kiezen laten we het stelsel een oneindig kleine verandering ondergaan; dan is blijkens (17)

$$d\psi = d\epsilon - Td\eta - \eta dT$$

of, met inachtneming van (16),

$$d\psi = -pdv - \eta dT - T\Phi dz.$$

Kiezen we dus  $v$  en  $T$  als onafhankelijk veranderlijken naast  $m_1, m_2 \dots$ , dan hebben we

$$\frac{\partial\psi}{\partial v} = -p; \quad \frac{\partial\psi}{\partial T} = -\eta. \quad (19)$$

De afhankelijkheid van  $\psi$  van de grootheden  $m_i$  blijkt uit (17), als men daarin de waarden van  $s$  en  $\eta$  substitueert.

Op analoge wijze definiëeren we een  $\zeta$ -functie. Nemen we de verandering, waarvoor (16) geldt, bij constante  $p$  en  $T$ , dan wordt deze formule

$$d(\epsilon - T\eta + pv)_{p, T} = -T\Phi dz$$

of, als we stellen

$$\epsilon - T\eta + pv = \zeta, \quad (20)$$

$$(d\zeta)_{p, T} = -T\Phi dz. \quad (21)$$

Een analoge discussie als die van formule (14) leert ons hier: „door de reactie neemt de functie  $\zeta$  bij constante  $p$  en  $T$  af tot de evenwichtstoestand bereikt is; in het evenwicht is  $\zeta$  minimum”. Ook dit principe is bij de gewone definitie van  $\zeta$ , strikt genomen, niet geldig.



Om de veranderlijken, waarvan  $\zeta$  afhangt, geschikt te kiezen, beschouwen we weer een oneindig kleine verandering; hiervoor geldt

$$d\zeta = d\varepsilon - T d\eta - \eta dT + p dv + v dp$$

of, met inachtname van (16)

$$d\zeta = -\eta dT + v dp - T \Phi dz,$$

zoodat we  $T$  en  $p$  geschikt als veranderlijken kiezen.

We hebben dus bij constante  $m_1, m_2, \dots$ :

$$\frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta; \quad \frac{\partial \zeta}{\partial p} = v. \quad (22)$$

Ten slotte nog een woord over de constanten  $h_1, \dots$ .

Bij onafhankelijke componenten kan men deze willekeurig kiezen; bij reagerende componenten echter niet; want bij deze bestaat er verband tusschen de constante  $k$  der evenwichtsvoorwaarde en de constanten  $h$  nl. volgens (5)

$$k = \Sigma (n_1 h_1 - n_1 a_1 - n_1 c_1).$$

Dan beteekenen verder deze constanten gelijk bij een mengsel van onafhankelijke componenten: de entropie van de massa-eenheid der zuivere componenten bij een temperatuur  $T=1$  en een volume  $v=1$ .

## TWEEDE HOOFDSTUK.

### THERMODYNAMISCHE FUNCTIES VOOR VLOEISTOFMENGSELS.

#### A. Druk, Energie en Entropie van een vloeistofmengsel van onafhankelijke componenten.

In de inleiding wezen we reeds op de methode van prof. LORENTZ om de thermodynamische functies voor mengsels van onafhankelijke componenten in vloeistofoestand te bepalen. Passen wij deze methode toe, om voor een dergelijk mengsel de energie en de entropie te berekenen in functie van  $v$ ,  $T$  en de samenstelling. Deze grootheden zullen ons in den loop onzer beschouwingen te pas komen. Wij nemen dus voor het mengsel, bestaande uit de hoeveelheden  $m_1, m_2, \dots$  der componenten een toestandsvergelijking aan, die we gedeeltelijk onbepaald laten en schrijven:

$$p = \frac{T}{v} \Sigma a_i m_i + q. \quad (23)$$

De term  $q$  is een maat voor de afwijking van de ideale gaswetten, die het mengsel vertoont, en is een functie van  $v$ ,  $T$  en de samenstelling.

Berekenen we eerst de energie. Noemen we de energie van het mengsel bij zóó groot volume, dat de ideale gaswetten gelden,  $\varepsilon_V$ , welke grootheid door (1) gegeven is, dan vinden we bij kleiner volume  $v$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_V - \int_v^V \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} dv. \quad (24)$$

Volgens een bekende thermodynamische betrekking, die we boven reeds gebruikten, is

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p.$$

Het tweede lid dezer vergelijking kunnen we uit (23) berekenen, waardoor we vinden:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial v} = T \frac{\partial q}{\partial T} - q. \quad (25)$$



Substitueeren we (25) en de waarde van  $\varepsilon_V$  uit (1) in (24), dan vinden we voor de energie bij willekeurige dichtheid:

$$\varepsilon = \Sigma m_1 (c_1 T + e_1) - \int_v^{\infty} \left( T \frac{\partial q}{\partial T} - q \right) dv, \quad (26)$$

waarin we de bovenste grens der integraal oneindig groot genomen hebben, omdat de afwijking van de ideale gaswetten des te geringer is, naarmate we  $V$  grooter nemen.

Uit (26) blijkt, dat de grootte der energie afhangt van de afwijking van de ideale gaswetten.

Een zelfde rekening passen we toe ter bepaling van de entropie. Noemen we de entropie in gastoestand  $\eta_V$ , dan is deze grootheid door (3) gegeven.

Verder is volgens definitie de differentiaal der entropie:

$$d\eta = \frac{d\varepsilon + pdv}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + \frac{1}{T} \left( p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right) dv,$$

zoodat we kunnen schrijven:

$$\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{1}{T} \left( p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \quad (27)$$

Denken we nu het mengsel in kwestie bij constante  $T$  samengedrukt tot een kleiner volume  $v$ , dan is de entropie:

$$\eta = \eta_V - \int_v^V \frac{1}{T} \left( p + \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right) dv \quad (28)$$

of volgens (12) 
$$\eta = \eta_V - \int_v^V \frac{\partial p}{\partial T} dv \quad (29)$$

volgens (23) 
$$\eta = \eta_V - \int_v^V \left( \frac{\Sigma m_1 a_1}{v} + \frac{\partial q}{\partial T} \right) dv$$

of 
$$\eta = \eta_V + \left( \log \frac{v}{V} \right) \Sigma a_1 m_1 - \int_v^V \frac{\partial q}{\partial T} dv$$

of, na substitutie van (3),

$$\eta = \Sigma m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) - \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial T} dv, \quad (30)$$

waarin we om de boven reeds besproken reden de bovenste grens der integraal oneindig groot genomen hebben.

### B. Reageerende Componenten. De Evenwichtsvoorwaarde.

We zullen nu de evenwichtsvoorwaarde voor vloeistoffen, waarin ééne reactie mogelijk is, opsporen volgens dezelfde algemeene methode, die we bij gassen toegepast hebben. Daartoe nemen wij aan, dat de formules (23) en (26), die den druk en de energie geven in functie van  $v$ ,  $T$  en de samenstelling, ook voor vloeistoffen met reageerende componenten doorgaan, gelijk we dat ook onderstelden voor de analoge formules bij gasmengsels. Deze onderstelling is ongetwijfeld gewettigd, als men eene toestandsvergelijking gebruikt, die op kinetische beschouwingen steunt, omdat deze beschouwingen voor stelsels met reageerende componenten dezelfde zijn als voor stelsels met onafhankelijke componenten, onverschillig of er chemisch evenwicht is of niet.

Beschouwen we weer twee evenwichtstoestanden, die oneindig dicht bij elkaar liggen en zij weer  $dQ$  de hoeveelheid warmte, die we voor den overgang van den eenen toestand in den anderen moeten toevoeren.

Wij zullen de waarde van  $\frac{dQ}{T}$  berekenen. Ook hier gelden de opmerkingen, die we voor het overeenkomstige geval in het eerste hoofdstuk maakten. De samenstelling drukken we weer uit door den reactiegraad  $z$ , gedefiniëerd door (7);  $T$  is weer functie van  $z$  en  $v$ ; voor een willekeurige functie van  $z$  geldt bij het differentiëren naar deze veranderlijke vergelijking (8). We hebben nu:

$$\frac{dQ}{T} = \frac{d\varepsilon + pdv}{T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} dz + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p \right) dv.$$

Als er evenwicht is, moet volgens de tweede hoofdwet de vergelijking bestaan:

$$\frac{\partial}{\partial z} \left\{ \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} + p \right) \right\} = \frac{\partial}{\partial v} \left( \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right). \quad (31)$$

Bij het uitvoeren dezer differentiaties zullen wij de volgende notatie invoeren, die in het eenvoudige geval van het eerste hoofdstuk niet noodig was. Een streep boven een differentiaalquotient duidt aan, dat men bij het differentiëren van den eenen evenwichtstoestand in den anderen overgaat; bij deze differentiatie blijft ééne grootheid, of  $z$  of  $v$  constant. Bij grootheden als  $p$ ,  $\varepsilon$  en  $q$ , die gegeven zijn als functie van  $v$ ,  $T$  en  $z$  zullen we ook differentiaalquotienten gebruiken, waarbij twee dezer grootheden constant gedacht worden en dit telkens op de gewone wijze door indices aangeven. Het is duidelijk, dat we bij deze notatie b.v. hebben:



$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_v = \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{v,T} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{z,v} \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_v.$$

Herleiden we nu (31) dan krijgen we:

$$-\frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_z = \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{v,T} + \frac{1}{T} \left\{ - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{z,T} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{z,v} - p \right\} \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_v. \quad (32)$$

Voeren we nu onze onderstellingen in, gelegen in de toepassing der vergelijkingen (23) en (26) op stelsels met reageerende componenten. Door differentiëren vinden we, als we de notaties (5) in het oog houden:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_{v,T} &= cT + e - \int_v^{\infty} \left\{ T \left(\frac{\partial^2 q}{\partial T \partial z}\right)_v - \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{v,T} \right\} dv \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{z,T} &= T \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{z,v} - q \\ \left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{v,T} &= \frac{aT}{v} + \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{v,T} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{v,z} &= \frac{\Sigma a_i m_i}{v} + \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_{v,z} \end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Uit deze betrekkingen blijkt, dat de coëfficiënt van  $\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)_v$  in (32) gelijk nul is; we kunnen deze vergelijking dus schrijven:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{v,T} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_z = 0, \quad (34)$$

welke betrekking ons later te pas zal komen.

Substitueeren we de waarden (33) in (32), dan resulteert na deeling door  $T$ :

$$\frac{a}{v} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{v,T} + \left[ \frac{c}{T} + \frac{e}{T^2} - \frac{1}{T^2} \int_v^{\infty} \left\{ T \left(\frac{\partial^2 q}{\partial z \partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{v,T} \right\} dv \right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_z = 0. \quad (35)$$

Voor den idealen gastoestand, waar  $q$  en zijne afgeleiden verdwijnen, gaat deze formule naar behooren over in (9).

Vóór we (35) integreeren, zullen we deze vergelijking, gelijk we dat ook bij gasvormige stelsels deden, op eenigszins andere wijze afleiden. We gaan weer uit van de daar gebruikte thermodynamische betrekking (12), die we, met het oog op de hier ingevoerde notatie schrijven:

$$\overline{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)}_T = T \overline{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)}_v - p \quad (36)$$

of:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha, T} + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v, T} \overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial v}\right)}_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha, v} + T \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v, T} \overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)}_v - p$$

waaruit:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha}\right)_{v, T} \frac{\overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial v}\right)}_T}{\overline{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)}_v} = T \left(\frac{\partial p}{\partial \alpha}\right)_{v, T} + \left\{ - \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_{\alpha, T} + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\alpha, v} - p \right\} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial \alpha}\right)}_v.$$

Transformeeren we het eerste lid met behulp der bekende analytische betrekking, die we ook in het eerste hoofdstuk bij de overeenkomstige formule gebruikten, dan resulteert, na deeling door  $T$ , (32) en dus ook (35).

Om nu (35) te integreeren voeren we nieuwe veranderlijken in; tevens denken we ons, gelijk we in het eerste hoofdstuk deden, de evenwichtsvoorwaarde uitgedrukt met behulp van  $m_1, m_2 \dots$  niet van  $\alpha$ . Stellen we dan:

$$\left. \begin{aligned} x &= \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \left(\frac{\partial q}{\partial \alpha}\right)_{v, T} dv \\ \text{en } y &= a \log v + c \log T - \frac{e}{T}. \end{aligned} \right\} (37a)$$

In de formule (37a) voor  $x$  wordt deze grootheid aangegeven als functie van  $\alpha, v$  en  $T$ ; de integratie, in deze formule aangegeven, geschiedt langs een weg, waarbij  $\alpha$  en  $T$  constant zijn. In het bijzonder nemen we  $x$  voor een evenwichtstoestand bij deze bepaalde  $\alpha$ . We kunnen dan nog,  $\alpha$  (en dus  $m_1, m_2$ , enz.) vasthoudende,  $v$  laten veranderen, wat een verandering van  $T$  meebrengt, daar er evenwicht moet blijven. Differentiëeren we de vergelijkingen (37a) onder de aangegeven omstandigheden, dan komt er:



$$\overline{(dx)}_{m_1, m_2 \dots} = -\frac{1}{T} \left( \frac{\partial q}{\partial z} \right)_{v, T} dv + \left[ \frac{1}{T^2} \int_v^{\infty} \left\{ T \left( \frac{\partial^2 q}{\partial z \partial T} \right)_v - \left( \frac{\partial q}{\partial z} \right)_{v, T} \right\} dv \right] \overline{\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)}_z dv$$

en

$$\overline{(dy)}_{m_1, m_2 \dots} = \left\{ \frac{a}{v} + \frac{cT + e}{T^2} \overline{\left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)}_z \right\} dv.$$

Substitueeren we dit in (35), dan komt er:

$$\overline{(dy)}_{m_1, m_2 \dots} - \overline{(dx)}_{m_1, m_2 \dots} = 0.$$

Geïntegreerd, voor constante waarden van  $m_1, m_2$  enz.:

$$y - x = F(m_1, m_2 \dots)$$

Substitutie van (37a) geeft als evenwichtsvoorwaarde:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv - F(m_1, m_2 \dots) = 0. \quad (37)^1$$

De functie  $F$  hangt niet af van  $v$  en  $T$ . Ter bepaling dezer functie diene het volgende: De formule (37) geeft het evenwicht voor willekeurig volume, ook voor gasvormige stelsels. Bij zeer groote  $v$  moet zij dus overgaan in (4); onder deze omstandigheden nadert  $\frac{\partial q}{\partial z}$  tot nul; de integraal verdwijnt dus. De functie  $F$  verandert niet en we hebben derhalve:

$$F = n_1 a_1 \log m_1 + n_2 a_2 \log m_2 + \dots - k.$$

De evenwichtsvoorwaarde is dus:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots) = 0. \quad (38)$$

Stellen we ter bekorting (ook voor *niet*-evenwichtstoestanden):

$$\begin{aligned} a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv + k - \log(m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots) = \\ = \phi - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv = \phi. \end{aligned} \quad (39)$$

<sup>1)</sup> In het volgende laten we de indices bij partiële differentiaalquotienten als  $\frac{\partial q}{\partial z}$  weg, waar verwarring uitgesloten is.

C. De Functies  $\eta$ ,  $\psi$  en  $\zeta$ .

Wij kunnen nu de graphische voorstelling,<sup>1)</sup> die we in het eerste hoofdstuk ontwierpen, uitbreiden tot kleinere volumina. Men kan zich het evenwichtsvlak  $\phi = 0$  voorstellen, dat voor groote  $v$  samenvalt met  $\Phi = 0$ .

Onderstellen wij nu, (wat zeer aannemelijk is), dat ook bij kleinere  $v$  bij bepaalde  $v$  en  $T$  slechts één toestand van waar evenwicht mogelijk is, dan zal een lijn, evenwijdig aan de  $z$ -as, het oppervlak slechts in één punt snijden. Dus verdeelt het oppervlak de geheele ruimte in een rechter- en een linkerhelft.

Laat  $P$  en  $Q$  twee punten in de rechterhelft zijn, het eerste bij zoo groote  $v$ , dat men daar met een gas te doen heeft, het tweede willekeurig. Men kan van  $P$  naar  $Q$  gaan zonder in het oppervlak te komen. Op dien weg wordt nooit  $\phi = 0$ , (omdat er dan evenwicht zou zijn, wat alleen in het oppervlak het geval is); dus moet  $\phi$  in  $P$  en  $Q$  hetzelfde teeken hebben. Maar in  $P$  is  $\phi$  negatief (pag. 15) en dus ook in  $Q$ . Derhalve is  $\phi$  overal rechts van het evenwichtsvlak negatief en evenzoo overal links van het vlak positief.

Nu leert de beschouwing, die we in het eerste hoofdstuk (pag. 16 vg.) ontwikkelden, dat in de rechterhelft de reactie  $z$  steeds doet afnemen, in de linkerhelft toenemen; rechts is dus  $dz$  negatief, links positief. We komen dus voor het geheele diagram tot de stelling: *de reactiediscriminant heeft hetzelfde teeken als  $dz$ .*<sup>2)</sup>

Met behulp van dit resultaat kunnen we ook de definitie van entropie uitbreiden over vloeibare mengsels van reagerende componenten, ook als er geen chemisch evenwicht is. We definiëeren dan de entropie van een mengsel van willekeurige dichtheid, bestaande uit de hoeveelheden (in grammen)  $m_1, m_2, \dots$  der componenten bij een absolute temperatuur  $T$  en een volume  $v$  aldus:

$$\eta = \sum m_i (c_i \log T + a_i \log v - a_i \log m_i + h_i) - \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial T} dv. \quad (30)$$

Voor groote  $v$  gaat dit over in  $\eta_V$  (3), terwijl:

$$\frac{\partial \eta}{\partial v} = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \epsilon}{\partial v} + p \right); \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial \epsilon}{\partial T}. \quad (27)$$

<sup>1)</sup> Men houde in het oog, dat dit  $v$ - $T$ - $z$ -diagram geconstrueerd is voor bepaalde waarden van  $M_1, M_2, \dots$ .

<sup>2)</sup> Dit is een der redenen, waarom ik voor de grootheid  $\phi$  den naam reactie-discriminant koos.



Berekenen we voor een oneindig kleine toestandsverandering het verschil  $d\eta - \frac{dQ}{T}$ .

We vinden gemakkelijk:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) dz. \quad (40)$$

Nu vinden we volgens (30) en (5)

$$\frac{\partial \eta}{\partial z} = c \log T + a \log v + h - a - \int_v^{\infty} \frac{\partial^2 q}{\partial z \partial T} dv - \log \left( m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots \right).$$

Volgens (5) en (26) is:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} = cT + e - \int_v^{\infty} \left( T \frac{\partial^2 q}{\partial z \partial T} - \frac{\partial q}{\partial z} \right) dv.$$

We vinden dus volgens (39) voor het verschil:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \phi dz. \quad (41)$$

Daar  $\phi$  altijd hetzelfde teeken heeft als  $dz$ , is het verschil steeds positief; het is nul als  $\phi = 0$  m. a. w. als er evenwicht is, of als  $dz = 0$  m. a. w. als de reactie practisch stilstaat, in welk geval de beschouwde toestandsverandering omkeerbaar is. We hebben dus algemeen:

$$\text{voor niet-omkeerbare veranderingen} \quad d\eta > \frac{dQ}{T},$$

$$\text{voor omkeerbare veranderingen} \quad d\eta = \frac{dQ}{T}.$$

Heeft de beschouwde toestandsverandering plaats bij constante energie en constant volume, dan leert deze beschouwing:

$(d\eta)_{\varepsilon, v}$  is overal positief, behalve als er evenwicht is; dan is  $(d\eta)_{\varepsilon, v} = 0$ .

In woorden:

Er is evenwicht, als de entropie bij constante  $\varepsilon$  en  $v$  maximum is.

Vervangen we in (41)  $dQ$  door  $d\varepsilon + pdv$  en vermenigvuldigen we met  $-T$  dan krijgen we:

$$d\varepsilon - Td\eta + pdv = -T\phi dz. \quad (42)$$

Voor een verandering bij constante  $T$  en  $v$  wordt dit:

$$d(\varepsilon - T\eta) = -T\phi dz$$

of als we weer stellen

$$\varepsilon - T\eta = \psi, \quad (43)$$

$$(d\psi)_{v, T} = -T\phi dz.$$

Een analoge beschouwing als de boven besprokene leert hier: Door de reactie neemt de functie  $\psi$  bij constante  $v$  en  $T$  af tot de evenwichtstoestand bereikt is, in het evenwicht is  $\psi$  minimum.

Eveneens blijkt, gelijk in het eerste hoofdstuk, dat we bij de beschouwing van  $\psi$  naast de samenstelling  $v$  en  $T$  het geschiktst als onafhankelijk veranderlijken kiezen; dan zijn:

$$\frac{\partial \psi}{\partial v} = -p \quad ; \quad \frac{\partial \psi}{\partial T} = -\eta \quad . \quad (43a)$$

Uit (43), (26) en (30) vinden we voor  $\psi$  in functie van deze veranderlijken:

$$\psi = \Sigma m_1(c_1 T - c_1 T \log T - a_1 T \log v + a_1 T \log m_1 - h_1 T + e_1) + \int_v^{\infty} q dv.$$

Stellen we:

$$c_1 T - c_1 T \log T - h_1 T + e_1 = \omega_1 \text{ enz.}, \quad (44a)$$

dan kunnen we schrijven:

$$\psi = \Sigma m_1 \omega_1 - T \Sigma m_1 a_1 \log \frac{v}{m_1} + \int_v^{\infty} q dv. \quad (44)$$

Nemen we de verandering, waarvoor (42) geldt, bij constante  $p$  en  $T$ , dan kunnen we schrijven:

$$d(\varepsilon - T\eta + pv) = -T\phi dz.$$

$$\text{Stellen we:} \quad \varepsilon - T\eta + pv = \zeta, \quad (45)$$

$$\text{dan wordt dit} \quad (d\zeta)_{p, T} = -T\phi dz. \quad (45b)$$

De discussie der laatste formule leert weer:

Door de reactie neemt de functie  $\zeta$  bij constante  $T$  en  $p$  af tot het evenwicht bereikt is, in het evenwicht is  $\zeta$  minimum.

Ook blijkt weer, dat we het geschiktst  $p$  en  $T$  als onafhankelijk veranderlijken kiezen, terwijl

$$\frac{\partial \zeta}{\partial p} = v; \quad \frac{\partial \zeta}{\partial T} = -\eta. \quad (45a)$$

Substitueeren we de waarde van  $\varepsilon$ ,  $\eta$  en  $p$ , die door (26), (30) en (23) gegeven zijn, in (45), dan krijgen we  $\zeta$  minder geschikt uitgedrukt in  $v$ ,  $T$  en de samenstelling. Om  $\zeta$  in functie van  $p$ ,  $T$  en de samenstelling uitgedrukt te krijgen, zullen wij de methode volgen, die, gelijk wij boven reeds zeiden, door SCHREINEMAKERS is toegepast voor mengsels van onafhankelijke componenten, en die, gelijk na het voorgaande duidelijk is, ook toepasselijk is op mengsels met reageerende componenten, mits



we de uitgebreidere definitie van  $\zeta$  nemen.<sup>1)</sup> Voor het mengsel in gastoestand hebben we volgens (20), (3) en (1):

$$\zeta_V = \Sigma m_1 (c_1 T + e_1 - c_1 T \log T - a_1 T \log V + a_1 T \log m_1 - h_1 T) + PV.$$

Elimineeren we  $V$  met behulp van (2) en letten we op (44a), dan vinden we:

$$\zeta_V = \Sigma m_1 \omega_1 + T \Sigma a_1 m_1 \left( 1 + \log \frac{m_1}{\Sigma a_1 m_1} + \log \frac{P}{T} \right). \quad (46)$$

Voor grootere dichtheid vinden we volgens (45a)

$$\zeta = \zeta_V + \int_P^p v dp,$$

waarbij  $P$  den druk in gastoestand,  $p$  een willekeurigen druk bij grootere dichtheid voorstelt.

Ter bepaling van  $v$  nemen we de toestandsvergelijking:

$$v = \frac{T \Sigma a_1 m_1}{p} + w, \quad (47)$$

waarin  $w$  een functie is van  $p$ ,  $T$  en  $m_1 \dots$

We vinden dus:

$$\zeta = \zeta_V + T \log \left( \frac{p}{P} \right) \Sigma a_1 m_1 + \int_P^p w dp$$

of, als we de waarde van  $\zeta_V$  substitueeren:

$$\zeta = \Sigma m_1 \omega_1 + T \Sigma a_1 m_1 \left( 1 + \log \frac{m_1}{\Sigma a_1 m_1} + \log \frac{P}{T} \right) + \int_0^p w dp, \quad (48)^2$$

waarin weer om bekende redenen als onderste grens der integraal 0 genomen is.

We hebben bij al onze afleidingen de samenstelling bepaald door massa-eenheden; nemen we als eenheden grammoleculen, dan blijven, op mogelijke vereenvoudigingen na, al onze formules formeel dezelfde, mits we de constanten  $c_1$ ,  $a_1$ ,  $h_1$ <sup>3)</sup> en  $e_1$  enz. (en de symbolen, waarin deze

<sup>1)</sup> Voor eene eliminatie-methode van  $v$  zie: Lorentz. Abh. I, pg. 242.

<sup>2)</sup> Volgens (45b) is  $\phi = \Sigma n_1 \left( \frac{\partial \zeta}{\partial m_1} \right)_{p, T}$ .

Gebruiken we voor deze differentiatie (48), dan krijgen we  $\phi$  in functie van  $p$ ,  $T$  en de samenstelling.

<sup>3)</sup> Hierbij bedenke men, dat de nieuwe (moleculaire) constanten  $h_1 \dots$  niet eenvoudig weg gelijk zijn aan de oude, vermenigvuldigd met het moleculairgewicht. Dit zou wel het geval zijn, als we in plaats van constanten  $h_1 \dots$  hadden ingevoerd constanten:  $-a_1 \log H_1 \dots$

grootheden impliciet voorkomen) alsook de constante  $k$  en de functie  $w$  voor moleculaire grootheden nemen, waardoor al de constanten  $a_1 = R$  worden; de grootheden  $n_1$  enz. moeten dan door het moleculairgewicht der betreffende stoffen gedeeld worden.

De vereenvoudiging, die de invoering van moleculaire eenheden in onze formules met zich meebrengt, is het grootst voor de formule, die  $\zeta$  geeft in functie van  $p$ ,  $T$  en  $m_1 \dots$ . Deze wordt nl. gelijk men gemakkelijk controleeren kan:

$$\zeta = \sum m_1 \omega_1 + RT \sum m_1 \left( 1 + \log \frac{m_1}{\sum m_1} + \log \frac{p}{RT} \right) + \int_0^p w dp. \quad (49)$$

Stellen we nog <sup>1)</sup>

$$\omega_1 + RT + RT \log \frac{p}{RT} = C_1 \text{ enz.}, \quad (50a)$$

dan krijgen we

$$\zeta = \sum m_1 C_1 + RT \sum m_1 \log \frac{m_1}{\sum m_1} + \int_0^p w dp. \quad (50)$$

#### D. Andere afleiding der evenwichtsvoorwaarde.

Na de boven ontwikkelde beschouwingen moge hier nog eene elegante afleiding der evenwichtsvoorwaarde, die ik aan prof. LORENTZ te danken heb en die zich gedeeltelijk aan het bovenstaande aansluit, eene plaats vinden.

We gaan uit van onze betrekking (34), die ik hier nog eens overschrijf:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial z} \right)_{v,T} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right)_{v,T} \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_z = 0, \quad (34)$$

die we, gelijk we zagen, gemakkelijk uit (36) en onze onderstelling:

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{z,T} = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{z,v} - p \quad (34a)$$

afleiden. Door (34) is het evenwichtsvraagstuk voor vloeistoffen volkomen opgelost, als de evenwichtsvoorwaarde voor gassen bekend is. Immers, daar  $p$  en  $\varepsilon$  als functie van  $v$ ,  $T$  en  $z$  bekend zijn, kunnen we (34) beschouwen als differentiaalvergelijking eener evenwichtslijn  $v$ ,  $T$

<sup>1)</sup> Zie Schreinemakers. Heterogene Gleichgewichte. III, 1, pg. 258.



( $z$  constant); deze lijn is bekend, als één punt er van (in den gastoestand) bekend is. Om tot eene integraalvergelijking te komen kunnen we nu een anderen weg inslaan, dan we boven deden.

We definiëeren voor een gasmengsel, dus voor groote  $v$ , eene functie  $\psi$  door de vergelijking:

$$\psi = \varepsilon - T\eta,$$

waarin  $\varepsilon$  door (1) en  $\eta$  door (3) gedefiniëerd zijn. Hieruit volgt door rechtstreeksche berekening

$$p = - \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_{z, T}, \quad (51)$$

$$\varepsilon = \psi - T \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{z, v}. \quad (52)$$

De evenwichtsvoorwaarde van den gastoestand kunnen we volgens het eerste hoofdstuk schrijven:

$$\left( \frac{\partial \psi}{\partial z} \right)_{v, T} = 0; \quad (53)$$

(51), (52) en (53) gelden voorloopig alleen voor groote  $v$ .

Nu definiëeren we  $\psi$  voor kleinere  $v$  eveneens door (51); hieruit volgt

$$\psi = \psi_V + \int_v^V p dv, \quad (54)$$

bij welke integratie  $z$  en  $T$  constant gedacht worden.

Uit deze definitie volgt onmiddellijk, dat ook (52) voor kleine  $v$  geldt; immers, substitueeren we (51) in (34a), dan komt er:

$$\left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial v} \right)_{z, T} - \left( \frac{\partial \psi}{\partial v} \right)_{z, T} + T \left( \frac{\partial^2 \psi}{\partial v \partial T} \right)_z = 0$$

wat we kunnen schrijven:

$$\frac{\partial}{\partial v} \left[ \varepsilon + T \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{z, v} - \psi \right]_{z, T} = 0;$$

geïntegreerd:

$$\varepsilon + T \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{z, v} - \psi = f(z, T).$$

Deze formule geldt voor willekeurige volumina; voor groote  $v$  moet zij overgaan in (52), waaruit blijkt dat

$$f(z, T) = 0$$

en dat dus (52) voor willekeurige volumina geldt.

Nu substitueeren we (51) en (52) in (34). We krijgen:

$$-\left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial v}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)}_z - \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial z \partial T}\right)_v \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)}_z = 0$$

of

$$-\left[\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{v,T}\right]_z + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)}_z = 0$$

of

$$\left[\frac{\partial \log \left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{v,T}}{\partial v}\right]_z = \overline{\left(\frac{\partial \log T}{\partial v}\right)}_z.$$

Geïntegreerd, langs een evenwichtslijn  $z = \text{constant}$ ,

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{T,v} = T f(z),$$

waarin  $f$  een functie van  $z$  alleen is. Daar deze betrekking voor groote  $v$ , waarbij het tweede lid niet verandert, (53) moet geven, blijkt dat

$$f(z) = 0$$

en dat de evenwichtsvoorwaarde voor willekeurige dichtheid luidt

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial z}\right)_{v,T} = 0,$$

welk resultaat met het boven verkregene overeenstemt.

Verder zijn gemakkelijk de functies  $\eta$  en  $\xi$  te definiëren en de eigenschappen dezer functies af te leiden, gelijk we dit boven hebben gedaan.

### E. Bevestiging der voorgaande theorie.

Een bevestiging der voorgaande theorie heb ik nog te danken aan prof. LORENTZ, die op een andere wijze tot hetzelfde resultaat komt. De redeneering is in het kort als volgt:

Wij nemen aan, dat in het mengsel, dat we beschouwen, de verdeling der componenten over de verschillende lagen eener kolom, zooals zij in het mengsel onder den invloed der reacties en der zwaartekracht bestaat, ook zou bestaan, als er geen reactie mogelijk was. Dit uitgangspunt komt in de plaats van onze vroegere aanname, dat de energie van een mengsel met reageerende componenten op dezelfde wijze afhangt van  $v$ ,  $T$  en de samenstelling, als dit het geval is bij een mengsel van onafhankelijke componenten of wel in plaats van onze formule (34a).



Nu definiëeren we  $\psi$  voor een mengsel met reagerende componenten gelijk voor een mengsel van onafhankelijke componenten. Hieruit volgt nu, gelijk we zullen aantonen, dat, als het evenwicht in een gasvormig mengsel door de vergelijking

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} = 0$$

wordt uitgedrukt, dezelfde vergelijking het evenwicht aangeeft voor grootere dichtheden.

Uit onze aanname omtrent de verdeling der componenten onder den invloed der zwaartekracht volgt nl., dat in den evenwichtstoestand de som der „vrije energie” (de boven gedefiniëerde  $\psi$ ) en de potentiële energie tegenover de zwaartekracht een minimum is. Wel te verstaan, wanneer het mengsel op constante temperatuur wordt gehouden en in een vat met stilstaande wanden is opgesloten. De minimum-voorwaarde brengt mede, dat *bij een oneindig kleine verandering in de distributie der componenten (zonder chemische omzetting) de som van de vrije en de potentiële energie niet verandert.* (A.)

Laat nu  $P$  en  $Q$  de beide stelsels zijn die bij de chemische omzetting in elkaar overgaan en laat de vroeger ingevoerde veranderlijke  $z$  aangeven, hoever de omzetting gevorderd is.

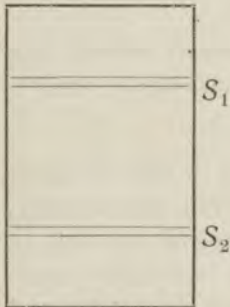


FIG. 2.

Beschouwen we nu twee oneindig dunne lagen  $S_1$  en  $S_2$  op verschillende hoogte onzer kolom en onderstellen we den volgende kringloop:

a. In  $S_1$  gaat eene oneindig kleine hoeveelheid  $\mu$  van  $P$  in  $Q$  over.

b. De hoeveelheid van  $Q$ , die aldus gevormd is, gaat van  $S_1$  naar  $S_2$  over.

c. In de laag  $S_2$  gaat zij weer over in het stelsel  $P$ .

d. De hoeveelheid  $\mu$  van  $P$  gaat van  $S_2$  naar  $S_1$ . Alles zonder dat aan het volume van  $S_1$  en  $S_2$  en aan den toestand der andere lagen iets veranderd wordt.

Ten slotte is de som van de vrije en de potentiële energie weer even groot als oorspronkelijk. Maar volgens (A) is de som bij  $b^1$ ) en  $d$

<sup>1</sup>) Hierbij lette men nog op het volgende: Als  $b$  plaats heeft is door  $a$  het evenwicht oneindig weinig gestoord. De verandering van de som der vrije en potentiële energie bij  $b$  zal echter slechts met een bedrag van de tweede orde kunnen verschillen van de verandering, die men bij  $b$  zou hebben, als het evenwicht *niet* vooraf gestoord is; zij mag dus, daar wij grootheden van de tweede orde mogen verwaarloozen, gelijk aan de verandering in dit laatste geval, en dus = 0 gesteld worden.

niet veranderd. Dus moeten de veranderingen, die zij bij  $a$  en  $c$  ondergaat, gelijk zijn, met het tegengestelde teeken. En hieruit volgt, dat de veranderingen bij  $a$  en  $c$  gelijk moeten zijn, als men  $c$  omgekeerd neemt en dus ook in de laag  $S_2$  de hoeveelheid  $\mu$  van  $P$  in  $Q$  laat overgaan.

Daar nu bij eene omzetting in het binnenste eener oneindig dunne laag de potentiële energie niet verandert, komen wij tot het besluit:

Wanneer een mengsel onder den invloed der zwaartekracht in evenwicht is, (waarbij volgens de thermodynamische beginselen ook op elke hoogte chemisch evenwicht heerscht), dan is de verandering in  $\psi$ , die door een bepaalde oneindig kleine omzetting wordt teweeggebracht (bij constante  $v$  en  $T$ ), op elke hoogte dezelfde.

Stel nu, dat in het bovenste deel der kolom het mengsel gasvormig is. Wij weten uit het eerste hoofdstuk, dat daar de bedoelde verandering nul is en hieruit volgt, dat zij het op elke hoogte moet zijn; m. a. w.: daar in een gasvormig mengsel de voorwaarde voor het evenwicht door de vergelijking

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} = 0$$

wordt uitgedrukt, moet zij ook bij grootere dichtheden daardoor worden uitgedrukt.

De verdere weg om tot de functies  $\eta$  en  $\zeta$  te komen alsmede om de eigenschappen dezer functies op te sporen is nu gemakkelijk te vinden.

Dat de bij deze beschouwing gekozen definitie van  $\psi$  niet in tegenspraak is met de gewone thermodynamische definitie van vrije energie, blijkt als volgt. Geven we aan het volume van ons mengsel, dat wij nu als niet onderworpen aan de zwaartekracht en dus als homogeen onderstellen, een kleine verandering bij constante  $T$ , zoodanig, dat het mengsel in evenwicht blijft, (waarbij dus in het algemeen  $z$  verandert), dan zal ook  $\psi$  een kleine verandering ondergaan; nu moet volgens de gewone definitie der vrije energie  $\psi$ :

$$\overline{\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)}_T = -p.$$

Welnu, aan deze vergelijking voldoet ook onze functie  $\psi$ . We hebben nl., als met  $v$  ook  $z$  verandert:

$$\overline{\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)}_T = \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{z,T} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} \overline{\left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)}_T.$$



Nu is, gelijk wij zagen

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} = 0,$$

zoodat

$$\overline{\left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_T} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{z,T}$$

en dit is  $= -p$ , omdat wij  $\psi$  gedefiniëerd hebben als voor een mengsel met onafhankelijke componenten.

## DERDE HOOFDSTUK.

### UITBREIDING DER THEORIE. ALGEMEENE TOEPASSINGEN.

#### A. Uitbreiding der theorie.

Tot hiertoe beschouwden we alleen mengsels, waarin slechts ééne reactie mogelijk is en waarin geen indifferente stoffen aanwezig zijn; de theorie is echter gemakkelijk uit te breiden tot willekeurige mengsels.

Nemen we eerst mengsels met één reactie en waarin indifferente stoffen aanwezig zijn. In den gastoestand hebben deze geen invloed op het evenwicht en hare hoeveelheden komen in de evenwichtsvoorwaarde niet voor. Dit blijkt vooreerst als volgt: Leiden we voor dit geval de evenwichtsvoorwaarde af, gelijk we het in het eerste hoofdstuk voor een mengsel zonder indifferente stoffen deden, dan komen we hier tot dezelfde differentiaalvergelijking (9), die we boven vonden; in deze vergelijking komen de hoeveelheden der indifferente stoffen niet voor. Bij de integratie komt, gelijk boven, eene functie der samenstelling

$$F(m_1, m_2, \dots)$$

voor den dag; den vorm dezer functie bepalen wij door vergelijking met de wet van GULDBERG en WAAGE; volgens deze wet bevat de functie  $F$  de hoeveelheden der indifferente stoffen niet en we krijgen dus bij integratie dezelfde vergelijking (4), die we boven vonden voor een gasvormig stelsel met één reactie zonder bijmengsel. Alle boven afgeleide formules blijven gelden, als men de indifferente stoffen in de reactievergelijking opneemt met coëfficiënten 0.

Tot hetzelfde resultaat komen we door de volgende eenvoudige, zuiver thermodynamische beschouwing. Wij denken ons het mengsel opgesloten in een cylinder; deze wordt in twee deelen verdeeld door een onbeweeglijken wand, die doordringbaar is voor alle reageerende stoffen, ondoordringbaar voor het bijmengsel; dit laatste bevindt zich



slechts in één der beide helften van den cylinder. Stel nu, dat er aan één zijde van den wand chemisch evenwicht is; en dat er ook mechanisch evenwicht is d. w. z. dat de reageerende gassen dezelfde partiële drukkingen hebben. Dan moet er ook aan de andere zijde chemisch evenwicht zijn. Want anders zou een omzetting plaats hebben en het mechanisch evenwicht gestoord worden, en zoo zou er nooit totaal evenwicht kunnen zijn, wat met de beginselen der thermodynamica in strijd is. De reageerende gassen hebben dus in het evenwicht aan weerszijde van den wand dezelfde partiële drukkingen, dus ook dezelfde concentraties. De concentraties van de gassen, waarin het bijmengsel aanwezig is, voldoen dus ook aan de evenwichtsvergelijking (4). De evenwichtsvoorwaarde van gassen wordt dus niet door indifferente bijmengsels beïnvloed.

De evenwichtsvoorwaarde voor vloeistoffen, die bij mengsels met één reactie en zonder bijmengsel is:

$$\phi = a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv + k - \log \left( m_1^{n_1 a_1} m_2^{n_2 a_2} \dots \right) = 0,$$

wordt wel door bijmengsels beïnvloed, maar zóó, gelijk we zullen aantoonen, dat ook hier de evenwichtsvoorwaarde luidt:

$$\phi = 0.$$

In den term  $\frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv$  komen nl. de hoeveelheden der bijmengsels

voor. In dezen term ligt opgesloten, wat men gewoonlijk „den invloed van het medium” noemt.

Leiden we voor dit geval volgens de methode van het tweede hoofdstuk de evenwichtsvoorwaarde af, dan komen we ook hier tot de differentiaalvergelijking (35), die, geïntegreerd, geeft:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv - F(m_1, m_2, \dots) = 0.$$

Voor groote  $v$  moet dit overgaan in de evenwichtsvergelijking voor gassen, zoodat de functie  $F$  ook hier de hoeveelheden der bijmengsels niet bevat. We vinden dus inderdaad als evenwichtsvoorwaarde:

$$\phi = 0.$$

We komen dus tot het resultaat: de vorm der evenwichtsvoorwaarde is voor stelsels met indifferente bijmengsels dezelfde als voor stelsels zonder deze stoffen; deze hebben op het evenwicht alleen in zooverre

invloed, als de hoeveelheden dezer stoffen voorkomen in den term

$$\frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv.$$

Al onze formules blijven weer gelden als men de indifferente stoffen met coëfficiënten 0 in de reactievergelijking opneemt.

Beschouwen we nu stelsels, waarin een willekeurig aantal reacties mogelijk is. De netto-samenstelling — bij gegeven bruto-samenstelling — kunnen we bepalen door zooveel reactiegraden  $\alpha, \beta \dots$  als er onafhankelijke reacties mogelijk zijn: het geschikt kiezen van den nultoestand kan iets ingewikkelder zijn, dan in het geval, dat er slechts één reactie mogelijk is, maar in ieder bijzonder geval is dit toch gemakkelijk uit te voeren. Het verband tusschen de hoeveelheden  $m_1, m_2 \dots$  der werkelijk aanwezige stoffen en de reactiegraden is weer gegeven door een reeks betrekkingen gelijk de vergelijkingen (7). Om den vorm dezer betrekkingen in te zien, diene het volgende: In den nultoestand zijn de hoeveelheden der nettocomponenten  $M_1, M_2 \dots$ ; onder deze grootheden kunnen er eenige zijn, die gelijk nul zijn.<sup>1)</sup> Om van den nultoestand tot een tweeden toestand te komen, reageeren volgens de eerste reactie  $\alpha$  reactie-aequivalenten, volgens de tweede  $\beta$  enz. Stel, dat de coëfficiënten der reactievergelijkingen respectievelijk zijn:

$$\begin{array}{l} n_{1\alpha}, n_{2\alpha} \dots\dots \\ n_{1\beta}, n_{2\beta} \dots\dots \\ \text{— — — — —} \end{array}$$

Nemen, gelijk in deze notatie reeds ondersteld is, sommige stoffen aan meer dan ééne reactie deel, dan is de totale aangroeiing harer hoeveelheden voor een gedeelte te danken aan de eerste reactie, voor een gedeelte aan de tweede enz. Zijn in den tweeden toestand de hoeveelheden

$$m_1, m_2, \dots,$$

dan zijn de totale aangroeiingen

$$m_1 - M_1, m_2 - M_2, \dots$$

Om deze aangroeiingen uit te drukken in functie der reactiegraden gaan we te werk als volgt: De eerste reactie is van den nultoestand af  $\alpha$  reactie-aequivalenten gevorderd, d. w. z. volgens de eerste reactie zijn ontstaan  $\alpha n_{1\alpha}$  gram der eerste stof,  $\alpha n_{2\alpha}$  gram der tweede stof en zoo

<sup>1)</sup> 't Is echter niet noodzakelijk, dat we den nultoestand zóó kiezen, dat één der grootheden  $M_1 \dots$  nul is.



verder; volgens de tweede reactie zijn ontstaan  $\beta n_{1\beta}$  gram der eerste stof enz. Wij hebben dus:

$$\left. \begin{array}{l} m_1 - M_1 = \alpha n_{1\alpha} + \beta n_{1\beta} + \dots \\ m_2 - M_2 = \alpha n_{2\alpha} + \beta n_{2\beta} + \dots \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right\} (55)^1$$

Deze betrekkingen komen in plaats van (7). In plaats van (6) hebben we:

$$\left. \begin{array}{l} dm_1 = n_{1\alpha} dz + n_{1\beta} d\beta + \dots \\ dm_2 = n_{2\alpha} dz + n_{2\beta} d\beta + \dots \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{array} \right\} (56)$$

Is  $F$  een functie van de reactiegraden, expliciet gegeven als functie van  $m_1, m_2, \dots$ , dan is het partiële differentiaalquotiënt naar  $z$  (bij constante andere veranderlijken)

$$\frac{\partial F}{\partial z} = \frac{\partial F}{\partial m_1} \frac{\partial m_1}{\partial z} + \frac{\partial F}{\partial m_2} \frac{\partial m_2}{\partial z} + \dots$$

of 
$$\frac{\partial F}{\partial z} = \sum n_{1\alpha} \frac{\partial F}{\partial m_1} \quad (57)$$

De sommatie strekt zich uit over de termen, behorende bij stoffen, die aan de eerste reactie deelnemen; of wel over alle stoffen, mits de coëfficiënten voor de stoffen, die niet aan deze reactie deelnemen, nul zijn. Gelijke betrekkingen vinden we voor  $\frac{\partial F}{\partial \beta}$  enz. Deze betrekkingen komen overeen met (8).

Hoe zullen de evenwichtsvoorwaarden er in dit geval uitzien? Beschouwen we eerst ééne reactie b.v. die met den reactiegraad  $z$ . De aanname is gewettigd, dat de stoffen, die niet aan deze reactie deelnemen (hetzij zij onderling in chemisch evenwicht zijn of niet), zich ten opzichte der eerste reactie totaal gedragen als indifferente stoffen; de

<sup>1</sup>) In een bepaalden toestand (als de nultoestand gekozen is) hebben  $z, \beta, \dots$  bepaalde waarden. Men zou deze, als er  $s$  reacties plaats hebben, uit de eerste  $s$  der vergelijkingen (55) kunnen berekenen. Hierbij valt op te merken: *a.* Er wordt aangenomen, dat  $s$  kleiner is dan het aantal componenten; *b.* de vergelijkingen, die op de eerste  $s$  volgen, zijn afhankelijk van die  $s$ ; *c.* de determinant

$$\begin{vmatrix} n_{1\alpha} & n_{1\beta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ n_{s\alpha} & n_{s\beta} & \dots \end{vmatrix}$$

is van 0 verschillend, omdat anders de reacties niet onafhankelijk van elkaar waren, maar een (of meerdere) er van uit de vorige kon worden samengesteld. (Vergel. eene analoge beschouwing in het vijfde hoofdstuk).

eenige invloed, dien zij op het evenwicht der eerste reactie kunnen hebben, is de „invloed van het medium”, gelijk indifferenten stoffen dien hebben. Dan kunnen wij ook zonder meer als evenwichtsvoorwaarde opschrijven:

$$a \log v + c \log T - \frac{e}{T} - \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv + k - \log(m_1^{a_1 n_{1z}} m_2^{a_2 n_{2z}} \dots) = 0$$

waarin de grootheden  $a$ ,  $c$ ,  $e$  en  $k$ , die door de notaties (5) gegeven zijn, betrekking hebben op de stoffen, die aan de eerste reactie deelnemen; de coëfficiënten der stoffen, die niet aan deze reactie deelnemen, zijn gelijk aan 0. Voor de reactie, wier reactiegraad  $\beta$  is, vinden we eenzelfde evenwichtsvoorwaarde, mits we de grootheden, die op de eerste reactie betrekking hebben, vervangen door de overeenkomstige grootheden voor de tweede reactie; dergelijke evenwichtsvoorwaarden vinden we voor alle reacties. Stellen we de eerste leden dezer vergelijkingen (de reactiediscriminanten)

$$\phi_\alpha, \quad \phi_\beta, \quad \text{enz.},$$

dan is er evenwicht als

$$\phi_\alpha = 0, \quad \phi_\beta = 0 \quad \text{enz.}$$

Is aan al deze vergelijkingen tegelijk voldaan, dan is er totaal evenwicht; is slechts aan sommige voldaan, dan is er voor de corresponderende reacties evenwicht, voor de andere niet.

Voor groote volumina verdwijnen uit de grootheden  $\phi_\alpha, \phi_\beta, \dots$  de integralen  $\frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial z} dv, \frac{1}{T} \int_v^{\infty} \frac{\partial q}{\partial \beta} dv$  enz.; de resulterende grootheden kunnen we weer door  $\phi_\alpha, \phi_\beta$  enz. voorstellen.

Bij de beschouwing der reactiediscriminanten kunnen we ons van de spreekwijze der meer-dimensionale meetkunde bedienen. Stellen we den toestand van ons stelsel voor door punten in de meer-dimensionale ruimte  $v, T, z, \beta, \dots$ . In die ruimte hebben de evenwichtsvlakken de vergelijkingen:

$$\phi_\alpha = 0, \quad \phi_\beta = 0, \quad \text{enz.},$$

die voor groote  $v$  samenvallen met:

$$\phi_\alpha = 0, \quad \phi_\beta = 0 \quad \text{enz.}$$

Elk dezer vlakken verdeelt de ruimte in twee delen. Het eerste vlak in twee delen, in welke  $\phi_\alpha$  weer verschillend teken heeft. Wij mogen weer aannemen, dat bij bepaalde waarden van  $v, T, \beta, \dots$  slechts één  $\alpha$ -evenwicht mogelijk is; dan wordt het vlak  $\phi_\alpha = 0$  slechts in één punt



door een lijn, evenwijdig aan de  $z$ -as ( $v = \text{const.}$ ,  $T = \text{const.}$ ,  $\beta = \text{const.}$ , enz.) gesneden.

Beschouw nu het deel der ruimte, waar  $\phi_z$  negatief is. Laat  $P$  en  $Q$  twee punten daarvan zijn,  $P$  in de „gasruimte”. Wij kunnen van  $P$  naar  $Q$  gaan zonder in het oppervlak  $\phi_z = 0$  te komen.

Laat nu in den toestand  $P$  en  $Q$  het systeem aan zich zelf over. Dan zal de  $z$ -reactie plaats hebben en wel in beide gevallen in dezelfde richting. Want had zij in tegengestelde richting plaats, dan moest er ergens op den weg van  $P$  naar  $Q$  een toestand voorkomen, bij welken de  $z$ -reactie niet plaats had en dus  $z$ -evenwicht bestond, wat tegen de onderstelling is. Nu volgt weer uit de beschouwingen van GULDBERG en WAAGE, dat in  $P$ , waar  $\phi$  negatief is, de reactie loopt in de richting der afnemende  $z$ ; hetzelfde is dus het geval in  $Q$ . We hebben dus: de reactiediscriminant  $\phi_z$  heeft hetzelfde teeken als  $dz$ , wanneer  $dz$  genomen wordt in die richting, die de reactie van zelf inslaat. Eenzelfde resultaat vinden we voor  $\phi_\beta$  en  $d\beta$  en zoo voor de andere reacties met hare respectieve discriminanten.

Met behulp van dit resultaat kunnen we nu de definities der thermodynamische functies uitbreiden over mengsels met een willekeurig aantal reacties, ook als er geen chemisch evenwicht heerscht, en de eigenschappen dezer functies onderzoeken. Daar de gedachtengang bijna geheel dezelfde is als de overeenkomstige in het tweede hoofdstuk, kunnen we kort zijn.

We definiëren  $\eta$  voor willekeurige mengsels, gelijk dit boven geschied is, door de formules (27) en (30). Hieruit berekenen we de waarde van het verschil:

$$d\eta - \frac{dQ}{T}$$

voor een willekeurige toestandsverandering, waarbij dus  $v$ ,  $T$ ,  $z$ ,  $\beta$ ... allen een oneindig kleine verandering ondergaan; de veranderingen van  $z$ ,  $\beta$ ... geschieden onafhankelijk van de  $v$ - en  $T$ -veranderingen in die richting, waarin de reacties vanzelf verlopen. We vinden

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \phi_z dz + \phi_\beta d\beta + \dots \quad (58)$$

Daar de differentiaal  $dz$ ,  $d\beta$ ... altijd hetzelfde teeken hebben als de corresponderende reactiediscriminanten, is het verschil steeds positief, behalve als alle reactiediscriminanten nul zijn m. a. w. als er volledig evenwicht heerscht: in dit geval is het verschil nul. Ook is het verschil nul, als de differentiaal  $dz$  enz. nul zijn, m. a. w. in gevallen van „valsche evenwicht”.

Voor de verdere discussie van formule (58) verwijzen wij naar de overeenkomstige formule (41) van het tweede hoofdstuk; alle daar gevonden resultaten nl. de formules (42)—(50) zijn ook hier geldig met deze ééne verandering: waar in de aangehaalde formules de term  $\phi dz$  optreedt, krijgen we hier

$$\phi_\alpha dz + \phi_\beta d\beta + \dots$$

Onderstellen we, dat bij de beschouwde veranderingen alle reactiegraden, behalve één, constant blijven, dan blijven deze formules geheel dezelfde.

Vatten we de voornaamste resultaten, waartoe de laatste beschouwing leidt, kort samen: Definiëren we voor willekeurige mengsels de functie  $\eta$  door de vergelijking

$$\eta = \sum m_1 (c_1 \log T + a_1 \log v - a_1 \log m_1 + h_1) - \int_v^\infty \frac{\partial q}{\partial T} dv, \quad (30)$$

de functie  $\psi$  door de vergelijking

$$\psi = \sum m_1 \omega_1 - T \sum m_1 a_1 \log m \frac{v}{m_1} + \int_v^\infty q dv, \quad (44)$$

waarin

$$\omega_1 = c_1 T - c_1 T \log T - h_1 T + e_1,$$

de functie  $\zeta$  door de vergelijking

$$\zeta = \sum m_1 \omega_1 + T \sum a_1 m_1 \left( 1 + \log \frac{m_1}{\sum a_1 m_1} + \log \frac{p}{T} \right) + \int_0^p w dp, \quad (48)$$

dan is er voor een reactie met den reactiegraad  $\alpha$  evenwicht, als bij constante  $v$  en  $\varepsilon$  en constante reactiegraden (behalve  $\alpha$ ) de functie  $\eta$  maximum, bij constante  $v$  en  $T$  de functie  $\psi$  minimum is, bij constante  $p$  en  $T$  de functie  $\zeta$  minimum is.

Gebruiken we moleculaire eenheden van hoeveelheid dan is  $\zeta$  gegeven door de formule:

$$\zeta = \sum m_1 C_1 + RT \sum m_1 \log \frac{m_1}{\sum m_1} + \int_0^p w dp, \quad (50)$$

waarin

$$C_1 = \omega_1 + RT + RT \log \frac{p}{RT}, \quad (50a)$$

mits we de constanten, die in  $\omega_1$  optreden, ook voor moleculaire hoeveelheden nemen.



## B. Vergelijking der hier gedefiniëerde functies met de gewone functies van de thermodynamica.

Men zou nog de vraag kunnen stellen, of de zoo gedefiniëerde functies  $\eta$ ,  $\psi$  en  $\zeta$  voor evenwichtstoestanden samenvallen met de door de gewone thermodynamica gedefiniëerde functies entropie, vrije energie en thermodynamischen potentiaal. Deze vraag is in het voorgaande reeds impliciet beantwoord. De functies der thermodynamica zijn niet in haar absolute waarde gegeven, maar alleen zijn de verschillen der waarde ééner functie voor verschillende toestanden van eenzelfde stelsel bepaald. In deze verschillen echter stemmen deze functies met de door ons gedefiniëerde (voor evenwichtstoestanden) overeen.

Gaan we dit meer in het bijzonder na voor de functie  $\eta$ . Voor veranderingen, waarbij de bruto-samenstelling van het mengsel niet verandert, is de entropie, (die we ook  $\eta$  zullen noemen), thermodynamisch gedefiniëerd door de vergelijking:

$$d\eta = \frac{dQ}{T}.$$

We zagen boven, dat onze functie  $\eta$  voor evenwichtstoestanden aan deze vergelijking voldoet. De functies  $\psi$  en  $\zeta$ , die we uit  $\eta$  afleiden, gelijk de thermodynamica de vrije energie en den thermodynamischen potentiaal afleidt uit de entropie, stemmen daardoor van zelf voor evenwichtstoestanden met deze functies overeen.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Laten we dit b.v. voor de functie  $\psi$  nader aantonen. De differentiaal der vrije energie is gelijk aan

$$\frac{\partial\psi}{\partial v} dv + \frac{\partial\psi}{\partial T} dT$$

of

$$-pdv - \eta dT,$$

als  $\eta$  de entropie voorstelt.

Voor onze functie  $\psi$  vinden we (ter bekorting onderstellen we slechts één reactie, voor de notatie zie pag. 22):

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_T dv$$

of

$$d\psi = \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_{z,v} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_v \right\} dT + \left\{ \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{z,T} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} \left(\frac{\partial z}{\partial v}\right)_T \right\} dv$$

of daar in evenwichtstoestanden

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_{v,T} = 0$$

Onze functies hangen echter ook van de samenstelling af gelijk de door de thermodynamica gedefiniëerde functies entropie, vrije energie en thermodynamische potentiaal. Wat deze afhankelijkheid betreft, merken we op<sup>1)</sup>: Zij is gedefiniëerd voor toestandsveranderingen van eenzelfde stelsel, voor zoover dit in fasen van verschillende samenstelling gesplitst kan worden. Is nu de verandering van onze functies, voor een stofwisseling tusschen deze fasen, gelijk aan de verandering der entropie, resp. der vrije energie en van den thermodynamischen potentiaal, dan mogen wij onze functies geheel met deze identificeren.

Wij moeten dus het volgende bewijzen. Laat  $S$  en  $\Sigma$  twee willekeurige stelsels zijn, beide in een evenwichtstoestand verkeerende, en laat een oneindig kleine hoeveelheid van een of andere materie uit  $S$  in  $\Sigma$  overgaan, waarna er in beide weer evenwicht ontstaat. Laat daarbij zijn vastgesteld in hoeverre druk, temperatuur, volume, energie al of niet veranderen. Dan zal de verandering van een der door ons gedefiniëerde functies  $\eta$ ,  $\psi$  of  $\zeta$  (d. w. z. de som der waarden van elk dezer functies voor  $S$  en  $\Sigma$ ) gelijk zijn aan de verandering der corresponderende thermodynamische functies, die we hier zullen schrijven:  $\bar{\eta}$ ,  $\bar{\psi}$ ,  $\bar{\zeta}$ .

We zullen dit voor  $\eta$  bewijzen en merken daarbij vooreerst op, dat men bij dat bewijs  $S$  en  $\Sigma$  in willekeurig gekozen bijzondere toestanden kan nemen, die wij  $S_0$  en  $\Sigma_0$  noemen, waarbij we ons voorstellen, dat bovengenoemde hoeveelheid materie van  $S_0$  in  $\Sigma_0$  overgaat. (Ook na dien overgang zijn beide stelsels in innerlijk evenwicht.) Immers, laat na den overgang in het eene geval de stelsels  $S'$  en  $\Sigma'$ , in het andere  $S'_0$  en  $\Sigma'_0$  heeten; weet men nu, dat

$$\eta_{(S'_0 + \Sigma'_0)} - \eta_{(S_0 + \Sigma_0)} = \bar{\eta}_{(S'_0 + \Sigma'_0)} - \bar{\eta}_{(S_0 + \Sigma_0)}$$

is, dan volgt daaruit

$$\eta_{(S' + \Sigma')} - \eta_{(S + \Sigma)} = \bar{\eta}_{(S' + \Sigma')} - \bar{\eta}_{(S + \Sigma)},$$

omdat

$$\eta_{(S + \Sigma)} - \eta_{(S_0 + \Sigma_0)} = \bar{\eta}_{(S + \Sigma)} - \bar{\eta}_{(S_0 + \Sigma_0)}$$

en

$$\eta_{(S' + \Sigma')} - \eta_{(S'_0 + \Sigma'_0)} = \bar{\eta}_{(S' + \Sigma')} - \bar{\eta}_{(S'_0 + \Sigma'_0)}.$$

$$d\psi = \left(\frac{\partial\psi}{\partial T}\right)_{a,v} dT + \left(\frac{\partial\psi}{\partial v}\right)_{a,T} dv$$

$$\text{of} \quad d\psi = -pdv - \eta dT.$$

Daar  $\eta$ , gelijk we zagen, met de entropie identiek is, is de differentiaal onzer functie  $\psi$  identiek met den differentiaal der thermodynamische vrije energie.

Wat we hier bewezen voor de functie  $\psi$  en de vrije energie, kunnen we volgens eenzelfde methode aantonen voor de functie  $\zeta$  en den thermodynamischen potentiaal.

<sup>1)</sup> Vgl. Lorentz. Abhandl. I, pag. 255.



is. Immers  $S_0$  en  $S$  zijn homogene, uit dezelfde materie bestaande, stelsels; evenzoo  $\Sigma$  en  $\Sigma_0$ ,  $S'_0$  en  $S'$ ,  $\Sigma'_0$  en  $\Sigma'$ .

We kiezen nu  $S_0$  en  $\Sigma_0$  gasvormig bij dezelfde temperatuur  $T$  en bij zoodanige drukkingen, dat de partiële druk van den component  $A_1$ , waarvan een oneindig kleine hoeveelheid overgaat, in beide stelsels even groot is. Breng nu beide fasen naast elkaar, gescheiden door een wand, die alleen doordringbaar is voor dat ééne bestanddeel. Grootheden, die op de eerste phase betrekking hebben, voorzien we van één accent, grootheden der tweede phase van twee.

We verplaatsen den halfdoordringbaren wand oneindig weinig, de overige wanden staan stil; het volume der eerste phase krijgt eene aangroeiing  $dv$ , dat der tweede eene aangroeiing  $-dv$ ; tijdens deze verplaatsing is er voortdurend inwendig evenwicht; de reacties schrijden oneindig weinig voort, eene oneindig kleine hoeveelheid  $dm_1$  van den component  $A_1$  gaat van de tweede phase over in de eerste; de temperatuur blijft constant. Nu is weer de uitdrukking

$$d\eta - \frac{dQ}{T},$$

(waarin  $d\eta$  voorstelt de totale aangroeiing der functie  $\eta$  voor onze stelsels,  $dQ$  de warmtehoeveelheid, die we moeten toevoeren, om het proces isotherm te doen verlopen), gelijk aan nul. Wij kunnen de waarde dezer uitdrukking berekenen, door de bijdragen, door de aangroeiing van alle veranderlijken geleverd, in rekening te brengen, en vinden dan inderdaad, dat het verschil gelijk nul is. De volgende beschouwing leidt echter sneller tot dit resultaat.

We kunnen de aangroeiing van  $\eta$  en de toegevoerde warmte splitsen in twee deelen: vooreerst een deel, dat op rekening komt van het voortschrijden der reacties in beide fasen, ten tweede een deel, dat toe te schrijven is aan de volumeverandering der beide fasen en den overgang van de hoeveelheid  $dm_1$  van den component  $A_1$ . Wat het eerste deel betreft: daar beide fasen voortdurend in innerlijk evenwicht zijn, is de aangroeiing der entropie gelijk aan het quotiënt van warmteëffect en de temperatuur; het verschil tusschen beiden is dus, gelijk we reeds zagen (58), gelijk aan nul. We behoeven dus alleen het tweede deel in rekening te brengen en wel zóó, alsof de reacties niet plaats hadden<sup>1)</sup>; we vinden nu gemakkelijk:

<sup>1)</sup> Hierdoor verwaarloozen we slechts oneindig kleinen van de tweede orde.

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = \left\{ \frac{\sum a_1 m_1'}{v'} - \frac{\sum a_1 m_1''}{v''} - \frac{p'}{T} + \frac{p''}{T} \right\} dv + \\ + a_1 \left( \log \frac{v'}{m_1'} - \log \frac{v''}{m_1''} \right) dm_1. \quad (59)$$

De coëfficiënt van  $dv$  is blijkbaar gelijk aan nul; eveneens de coëfficiënt van  $dm_1$ , omdat, wegens de gelijkheid der partiële drukkingen van den component  $A_1$  aan weerszijden van den half doordringbaren wand:

$$\frac{v'}{m_1'} = \frac{v''}{m_1''}.$$

We hebben derhalve:

$$d\eta - \frac{dQ}{T} = 0$$

waaruit volgt:

$$d\eta_{(S_0 + \Sigma_0)} = \overline{d\eta}_{(S_0 + \Sigma_0)}$$

waarmee het boven beloofde bewijs gegeven is.

De lezer ziet gemakkelijk in, dat men uit een reeks dergelijke oneindig kleine stofwisselingen een willekeurige eindige stofwisseling kan opbouwen en zelfs, waar dit mogelijk is, tot totale ontmenging kan komen. Voor ieder onderdeel dezer verandering, dus ook voor het geheel, is de aangroeiing van  $\eta$  gelijk aan die der thermodynamische entropie.

Wij hebben dus algemeen:

Voor willekeurige toestandsveranderingen, waarbij steeds evenwicht heerscht, is de verandering van onze functie  $\eta$  gelijk aan de verandering der thermodynamische entropie; we mogen dus onze functie  $\eta$  voor evenwichtstoestanden met de entropie identificeren. Dan mogen we echter ook identificeren, gelijk we reeds zagen, onze functie  $\psi$  met de vrije energie, onze functie  $\zeta$  met den thermodynamischen potentiaal. Merken we nog op, dat de thermodynamica den nultoestand dezer functies onbepaald laat; deze is echter in onze functies vastgelegd.

Uit het vorige resultaat volgt nu onmiddellijk: De voorwaarden voor heteroëen evenwicht, die de thermodynamica afleidt uit de eigenschappen van entropie, vrije energie, thermodynamischen potentiaal, mogen wij toepassen, gebruik makend van onze functies  $\eta$ ,  $\psi$  en  $\zeta$ , mits er in iedere phase homoëen chemisch evenwicht heerscht.

Deze voorwaarden voor heteroëen evenwicht zullen wij in de volgende paragraaf bespreken.



### C. Heterogene evenwichten. „Valsche evenwichten.”

Denken we ons twee fasen, geheel of ten deele uit dezelfde reageerende componenten opgebouwd. Gelijk de thermodynamica leert, kunnen we de evenwichtsvoorwaarden vinden door voor een virtueele verandering nul te stellen: bij constante  $\varepsilon$  en  $\nu$  de variatie van de entropie (of  $\eta$ ), bij constante  $\nu$  en  $T$  de variatie van de vrije energie (of  $\psi$ ), bij constante  $p$  en  $T$  de variatie van den thermodynamischen potentiaal (of  $\zeta$ ). We dienen echter goed op te merken, welke virtueele veranderingen geoorloofd zijn; in stelsels met reageerende componenten<sup>1)</sup> moet men nl. aannemen, dat het bij den overgang eener hoeveelheid  $dm$  van een component verbroken, *homogene* evenwicht zich weer herstelt en de variatie van  $\eta$ ,  $\psi$  of  $\zeta$  berekenen voor een virtueele verandering, die bestaat uit: 1° den overgang eener hoeveelheid  $dm$  uit de eene phase in de andere, 2° het herstel van het *homogene* evenwicht in beide fasen. Zonder dit evenwicht immers kan men thermodynamisch niet van entropie enz. spreken. We zullen nu echter bewijzen, dat men ook de evenwichtsvoorwaarde vindt, door de variatie van onze functie  $\eta$  ( $\psi$  of  $\zeta$ ) bij constante  $\varepsilon$  en  $\nu$  (resp.  $\nu$  en  $T$ ,  $p$  en  $T$ ) bij den overgang van  $dm$  eenheden van een der componenten uit ééne phase in de andere zonder dat het *homogene* evenwicht zich herstelt, gelijk nul te stellen, m. a. w. door te rekenen, alsof men te doen had met een stelsel van onafhankelijke componenten.

Beschouwen we de aangroeiing der functie  $\zeta$  bij de boven beschreven variatie, waarbij dus een oneindig kleine hoeveelheid  $dm$  van een component van de eene phase in de andere overgaat, terwijl het verbroken inwendig evenwicht zich in beide fasen herstelt; dit alles bij constante  $p$  en  $T$ . De corresponderende aangroeiing van  $\zeta$  splitsen we in twee deelen, een eerste, dat veroorzaakt wordt door de stofwisseling tusschen de fasen onderling, een tweede deel, dat komt op rekening van de reacties in beide fasen. Noemen we den toestand van het stelsel na de stofwisseling  $Q'$ , na de reacties  $Q$ .  $Q$  is een toestand van inwendig evenwicht; de corresponderende waarde der functie  $\zeta$  zij  $\zeta_1 + \zeta_2$ ;  $Q'$  is een toestand, die oneindig weinig van  $Q$  verschilt; de waarde van  $\zeta$  voor dezen toestand zij  $\zeta_1' + \zeta_2'$ ; (de indices 1 en 2 geven de beide fasen aan). Daar in den toestand  $Q$ , om het inwendige evenwicht, de waarde van  $\zeta$  voor iedere phase een minimum is, zijn de verschillen  $\zeta_1' - \zeta_1$  en  $\zeta_2' - \zeta_2$  oneindig klein van de tweede orde, zoodat we het tweede deel van de totale aangroeiing van  $\zeta$  mogen

<sup>1)</sup> In stelsels met onafhankelijke componenten bestaat de virtueele verandering natuurlijk alleen in den overgang van  $dm$  eenheden van een component.

verwaarloozen. Rest dus alleen het eerste deel, dat komt op rekening der stofwisseling alleen; bij heteroogeen evenwicht moet deze aangroeiing nul zijn en zoo kunnen we dus rekenen, alsof we te doen hadden met een stelsel van onafhankelijke componenten. En hiermee is het boven beloofde bewijs gegeven. Het bewijs van de analoge stellingen voor de functies  $\eta$  en  $\psi$  behoeven we niet uit te werken. Analytisch hebben we dus als evenwichtsvoorwaarde:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \frac{\partial \zeta'}{\partial m_1'}, \quad (60)$$

waarbij de geaccentueerde symbolen betrekking hebben op de tweede phase; is deze een (vaste) phase van constante samenstelling en is de thermodynamische potentiaal der massa-eenheid  $\zeta_s$ , dan is de evenwichtsvoorwaarde:

$$\frac{\partial \zeta}{\partial m_1} = \zeta_s. \quad (61)$$

Een vergelijking als (60) kan men voor elk der componenten opschrijven; wegens de voorwaarden voor inwendig evenwicht zijn echter niet al deze vergelijkingen onafhankelijk.

#### *Warmteëffect.*

Berekenen we nog het warmteëffect van de variatie, wier beschouwing leidde tot (60). Den warmtetoevoer voor de complete variatie (overgang van  $dm_1$ , herstel van het evenwicht in beide fasen) behoeven we niet meer te berekenen; we zagen in de vorige paragraaf, dat deze gelijk is aan de aangroeiing van  $\eta$ , vermenigvuldigd met  $T$ . Men kan echter vragen, of het warmteëffect voor de gedeeltelijke virtueele verandering (overgang van  $dm_1$  alleen) ook gelijk is aan de corresponderende aangroeiing van  $\eta$ , vermenigvuldigd met  $T$ . Dit is inderdaad het geval, gelijk men aldus inziet: Het warmteëffect voor de totale variatie is weer te splitsen in twee deelen, vooreerst de warmte, noodig voor den overgang van  $dm_1$ , vervolgens de warmtehoeveelheden, noodig voor de reacties in beide fasen. De totale warmtetoevoer en de laatste warmtehoeveelheden zijn, gelijk we in de vorige paragraaf aantoonen, gelijk aan de corresponderende aangroeiingen van  $\eta$ , vermenigvuldigd met  $T$ ; de warmtetoevoer voor den overgang van  $dm_1$  hoeveelheden van den eersten component is dus gelijk aan de corresponderende toename van  $\eta$ , vermenigvuldigd met  $T$ . Van deze stelling zullen we herhaaldelijk gebruik maken.

#### *„Valsche Evenwichten.”*

In de inleiding wezen wij er op, dat onze functies gebruikt zouden kunnen worden, om de voorwaarden voor heteroogeen evenwicht af te



leiden bij die stelsels, waarin „valsche homogene evenwichten” optreden. Inderdaad is het niet moeilijk te bewijzen, dat deze evenwichtsvoorwaarde juist dezelfde is, als die we boven vonden; er is dus evenwicht, als voor een virtueele verandering bij constante  $p$  en  $T$  de variatie van  $\zeta$  nul is; bij constante  $v$  en  $T$  moet de variatie van  $\psi$  nul zijn, bij constante  $\varepsilon$  en  $v$  die van  $\varkappa$ . De warmte, voor de virtueele verandering vereischt, is, als er heterogeen evenwicht is, weer gelijk aan de toename van  $\varkappa$ , vermenigvuldigd met  $T$ . We stellen ons tevreden met het aangeven dezer stellingen, zonder het bewijs te leveren, omdat we er in deze dissertatie geen gebruik van zullen maken.

#### D. Ideale vloeistoffen.

Stel dat we een mengsel hebben in vloeistofoestand, waarvan de samenstelling is

$$m_1, m_2, \dots;$$

hierbij nemen we moleculaire eenheden van hoeveelheid; de functie  $\zeta$  is dan door de eenvoudige formule (50) gegeven. Denken we ons deze vloeistof ontmengd bij constante  $p$  en  $T$  zóódanig, dat we bij deze  $p$  en  $T$  alle nettocomponenten van het mengsel als afzonderlijke vloeistoffen hebben. We onderstellen  $p$  zoo groot, dat de verzadigde dampdrukkingen van alle vloeistoffen kleiner zijn dan  $p^1$ ).

We zullen nu het warmteëffect en de volumeverandering berekenen, die we krijgen, als we de afzonderlijke fasen bij constante  $p$  en  $T$  weer mengen tot één phase. Den warmtetoevoer stellen we  $Q$ , de volumevergrooting  $\Delta v$ . Stellen we verder:

de energie van het mengsel  $\varepsilon$ , van de componenten per mol  $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots$   
het volume van het mengsel  $v$ , van de componenten per mol  $v_1, v_2 \dots$ ,  
dan is

$$Q = \varepsilon - \sum m_1 \varepsilon_1 + p(v - \sum m_1 v_1), \quad (62)$$

$$\Delta v = v - \sum m_1 v_1. \quad (63)$$

Voor de berekening van  $Q$  drukken we de energie en het volume uit in functie van  $p$  en  $T$ . Voor  $v$  hebben we:

$$v = \frac{RT \sum m_1}{p} + w.$$

<sup>1)</sup> Deze restrictie is niet noodzakelijk; daar we echter in onze toepassingen alleen met dit geval te doen hebben en de beschouwing van het algemeene geval iets ingewikkelder is, beperken wij ons tot dit geval.

Verder: 
$$v_1 = \frac{RT}{p} + w_1 \quad \text{enz.}$$

De correctiefunctie van het totale mengsel stelden we  $w$ , die voor de zuivere componenten per mol  $w_1$  enz.;  $w_1$  enz. zijn functie van  $p$  en  $T$ ,  $w$  is functie van  $m_1, m_2, \dots, p$  en  $T$ .

Om de energie uit te drukken in functie van  $p$  en  $T$  gaan we uit van (45):

$$\varepsilon = \zeta + T\eta - pv.$$

Om  $\eta$  in functie van  $p$  en  $T$  uit te drukken, maken we gebruik van (45a); we krijgen dus:

$$\varepsilon = \zeta - T \frac{\partial \zeta}{\partial T} - pv,$$

hetgeen bij uitrekening met behulp van (50) wordt, als we stellen:

$$\int_0^p w dp = F, \quad (64)$$

$$\varepsilon = \Sigma m_1 (C_1 - T \frac{\partial C_1}{\partial T} - RT) + F - T \frac{\partial F}{\partial T} - pw.$$

Op gelijke manier vinden we, als we stellen:

$$\int_0^p w_1 dp = F_1 \quad \text{enz.,} \quad (65)$$

$$\varepsilon_1 = C_1 - T \frac{\partial C_1}{\partial T} - RT + F_1 - T \frac{\partial F_1}{\partial T} - pw_1 \quad \text{enz.}$$

Wij vinden dus na substitutie in (62) en (63) en transformatie:

$$Q = F - T \frac{\partial F}{\partial T} - \Sigma m_1 \left( F_1 - T \frac{\partial F_1}{\partial T} \right) \quad (66)$$

en

$$\Delta v = w - \Sigma m_1 w_1. \quad (67)$$

$F$  en  $w$  zijn homogene functies van den eersten graad in de veranderlijken  $m_1, m_2, \dots$ , zoodat we de identiteiten hebben:

$$w = m_1 \frac{\partial w}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial w}{\partial m_2} + \dots$$

$$F = m_1 \frac{\partial F}{\partial m_1} + m_2 \frac{\partial F}{\partial m_2} + \dots$$



We kunnen dus onze vergelijkingen (66) en (67) schrijven:

$$Q = \sum m_1 \left\{ \frac{\partial F}{\partial m_1} - F_1 - T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial m_1 \partial T} - \frac{\partial F_1}{\partial T} \right) \right\} \quad (66a)$$

en

$$\Delta v = \sum m_1 \left( \frac{\partial w}{\partial m_1} - w_1 \right). \quad (67a)$$

We zullen nu ideale vloeistoffen noemen: vloeistoffen, waarvoor de betrekkingen gelden:

$$\frac{\partial v}{\partial m_1} = v_1; \quad \frac{\partial v}{\partial m_2} = v_2; \quad \text{enz.} \quad (68)$$

Ideale vloeistoffen hebben dus deze eigenschap:

Voegen we aan een ideale vloeistof  $dm$  mol van een der componenten toe, waarbij verder geene reactie plaats heeft, dan is de volumetoename van de vloeistof gelijk aan  $dm$  maal het moleculaire volume van dien component in vloeistofoestand m. a. w. het totale volume verandert bij de menging (als de eene component ook vloeibaar is) niet.

Uit (68) leiden we gemakkelijk de volgende, voor ideale vloeistoffen geldende, betrekkingen af:

$$\frac{\partial w}{\partial m_1} = w_1; \quad \frac{\partial w}{\partial m_2} = w_2; \quad \text{enz.} \quad (69)$$

Daar verder:

$$F = \int_0^p w dp; \quad F_1 = \int_0^p w_1 dp; \quad \text{enz.,}$$

volgt uit (69)

$$\frac{\partial F}{\partial m_1} = F_1; \quad \frac{\partial F}{\partial m_2} = F_2; \quad \text{enz.}$$

Voor ideale vloeistoffen hebben we dus, gelijk blijkt bij substitutie in (66a) en (67a), behalve  $\Delta v = 0$ ,

$$Q = 0.$$

Daar verder  $w_1$  enz. en  $F_1$  enz. geen functies zijn van de grootheden  $m_1$  enz., zijn de tweede differentiaalquotienten van  $w$  en  $F$  naar de veranderlijken  $m_1$  enz., gelijk aan nul. We zullen herhaaldelijk onderstellen, dat we met ideale vloeistoffen te doen hebben en dan van deze laatste eigenschappen gebruik maken. Rekeningen, die anders onmogelijk zouden zijn, zijn dan betrekkelijk gemakkelijk uit te voeren. De resultaten zijn dan wel niet quantitatief maar toch kwalitatief juist en geven vooral rekenschap van het chemisme in verschillende fasen, omdat men de

resultaten, die men bij aanname van verschillende reacties en netto-componenten verkrijgt, en de resultaten, waartoe men zonder deze reacties en componenten komt, met de waarnemingen kan vergelijken. Den invloed van dergelijke reacties mogen we als niet veel verschillend onderstellen bij ideale en niet-ideale vloeistoffen.

Vloeistoffen, die zich inderdaad zonder warmteëffect en volumeverandering mengen, mogen we waarschijnlijk voor ideale houden; vloeistoffen, wier menging wel warmteëffect en volumeverandering geeft, kunnen nog ideale vloeistoffen zijn, als nl. het warmteëffect en de volumeverandering aan verschuiving van het chemisch evenwicht bij de menging te wijten zijn.





per netto-eenheid van phase-hoeveelheid d. w. z. voor een zóó groote hoeveelheid, dat de som van het aantal molen der werkelijk aanwezige stoffen gelijk is aan één; we hebben dan:

$x_1$  mol van den eersten nettocomponent  
 $x_2$  " " " " " tweeden " "  
 . . . . .  
 $1 - (x_1 + x_2 + \dots)$  mol van den laatsten nettocomponent.

De formules, die in dit systeem van veranderlijken het verband aangeven tusschen netto- en bruto-samenstelling, zijn voor een bepaald geval door prof. SCHREINEMAKERS (l.c.) behandeld en we kunnen hier volstaan met naar de aangehaalde plaats te verwijzen. Een voordeel dezer keuze der veranderlijken is o. a. dit, dat  $\Sigma x_1$  in de formule voor  $\zeta$  gelijk is aan de eenheid.

2. Een tweede wijze, die we herhaaldelijk zullen gebruiken, is deze. De netto-samenstelling drukken we uit door het aantal molen der netto-componenten, die in de bruto-eenheid van phase-hoeveelheid aanwezig zijn. We hebben dan:

$m_1$  mol van den eersten component  
 $m_2$  " " " " " tweeden "  
 . . . . .  
 $m_l$  " " " " " laatsten " "

De waarde van den thermodynamischen potentiaal  $Z$  is dan onmiddellijk door (50) gegeven. De differentiaalquotiënten  $\frac{\partial Z}{\partial m_1}$  enz., de z.g. moleculaire potentialen, zullen we steeds uitdrukken door de symbolen  $\mu_1, \mu_2$  enz. De waarde dezer functies is:

$$\mu_1 = C_1 + RT \log \frac{m_1}{\Sigma m_1} + \frac{\partial F}{\partial m_1} {}^1) \text{ enz.} \quad (71)$$

De differentiaalquotiënten  $\frac{\partial^2 Z}{\partial m_1^2}, \frac{\partial^2 Z}{\partial m_1 \partial m_2}$  enz. zullen we steeds voorstellen door de symbolen  $\mu_{11}, \mu_{12}$  enz. Hunne waarde is:

$$\left. \begin{aligned} \mu_{11} &= \frac{RT}{m_1} - \frac{RT}{\Sigma m_1} + \frac{\partial^2 F}{\partial m_1^2} \\ \mu_{12} &= -\frac{RT}{\Sigma m_1} + \frac{\partial^2 F}{\partial m_1 \partial m_2} \text{ enz.} \end{aligned} \right\} (72)$$

Bij ideale vloeistoffen zijn, gelijk we in het eerste deel (pg. 51)

<sup>1)</sup> Voor de beteekenis van  $F$  zie (64).



zagen, deze tweede differentiaalquotiënten der correctiefunctie  $F$  gelijk aan nul, zoodat we dan eenvoudig hebben

$$\left. \begin{aligned} \mu_{11} &= \frac{RT}{m_1} - \frac{RT}{\Sigma m_1} \\ \mu_{12} &= -\frac{RT}{\Sigma m_1} \end{aligned} \right\} (73)$$

Om nu de netto-samenstelling uit de bruto-samenstelling te berekenen, hebben we vooreerst de voorwaarden voor het inwendige chemische evenwicht. Deze vergelijkingen zijn, bij deze keuze der veranderlijken, altijd zeer gemakkelijk op te schrijven. Hebben we b.v. eene reactie, waarbij uit  $a$  mol der eerste en  $b$  mol der tweede  $c$  mol der derde stof ontstaan, dan is de evenwichtsvoorwaarde:

$$a\mu_1 + b\mu_2 - c\mu_3 = 0.$$

Behalve deze vergelijkingen hebben we nog steeds vergelijkingen tusschen de grootheden  $m_1$  enz. en  $x$ ,  $y$  enz., welke vergelijkingen geldig zijn, onafhankelijk van de vraag of het inwendige evenwicht al dan niet bereikt is; deze vergelijkingen zijn in ieder bijzonder geval gemakkelijk af te leiden.<sup>1)</sup>

Beschouwen we als voorbeeld een stelsel van twee componenten,  $A$  en  $B$ , die een dissociëerende verbinding  $AB$  vormen. Stel, dat in eene eenheid van phase-hoeveelheid (een bruto-mol) aanwezig zijn:  $m_1$  mol  $A$ ,  $m_2$  mol  $B$  en  $m_3$  mol  $AB$ . De waarde van  $Z$  is door (50) gegeven. Er is evenwicht als:

$$\mu_1 + \mu_2 - \mu_3 = 0. \quad (74)$$

De bruto-hoeveelheid  $A$  is blijkbaar  $m_1 + m_3$ , de bruto-hoeveelheid  $B$   $m_2 + m_3$ ; de totale bruto-hoeveelheid is gelijk aan één, zoodat:

$$m_1 + m_2 + 2m_3 = 1. \quad (75)$$

Stellen we verder de bruto-hoeveelheid  $B$  gelijk aan  $x$ :

$$m_2 + m_3 = x. \quad (76)$$

Door deze drie vergelijkingen zijn  $m_1, m_2$  en  $m_3$  als functie van  $x$  ( $p$  en  $T$ ) bepaald. Substitutie hunner waarden in (50) geeft  $Z$  als functie van  $x$  ( $p$  en  $T$ ).

3. Eene eenigszins andere keuze onzer veranderlijken kan in een enkel geval tot meer elegante formules leiden; we kunnen nl. beginnen, met het gegeven in rekening te brengen, dat de totale bruto-hoeveelheid

<sup>1)</sup> Eene methode, om deze vergelijkingen algemeen te formuleeren, vindt de lezer in Hoofdstuk V pag. 90 (noot).

gelijk is aan één, wat aanleiding geeft tot eene lineaire vergelijking tusschen de grootheden  $m_1$  enz., en met behulp dezer vergelijking één der grootheden  $m$  elimineeren; we krijgen dan  $Z$  als functie van  $l - 1$  grootheden (behalve  $p$  en  $T$ ); de evenwichtsvergelijkingen zijn dan echter formeel niet zoo eenvoudig.

Passen we dit toe op het boven besproken voorbeeld. Uit vergelijking (75) volgt:

$$m_3 = \frac{1}{2} (1 - m_1 - m_2).$$

Stellen we, om in de notatie aan te geven, dat we met een ander stelsel van variabelen te doen hebben, de netto-hoeveelheid  $A$   $x_1$ , de netto-hoeveelheid  $B$   $x_2$ , dan is dus de netto-hoeveelheid  $AB$   $\frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2)$ . We hebben voor den thermodynamischen potentiaal:

$$Z = x_1 C_1 + x_2 C_2 + \frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2) C_3 + \\ + RT [x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2 + \frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2) \log \frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2) - \\ - \frac{1}{2} (1 + x_1 + x_2) \log \frac{1}{2} (1 + x_1 + x_2)] + F. \quad (77)$$

$F$  onderstellen we nu ook uitgedrukt als functie van  $x_1$  en  $x_2$ .

Stellen we de bruto-hoeveelheid  $B$  weer  $x$ :

$$x = \frac{1}{2} (1 - x_1 + x_2). \quad (78)$$

De evenwichtsvoorwaarde vinden we als volgt. Als  $dn$  mol  $AB$  zich splitsen in  $dn$  mol  $A$  en  $dn$  mol  $B$ , ontstaat eene nieuwe oplossing, wier samenstelling is:  $x_1 + dx_1$ ,  $x_2 + dx_2$ .

Hierin is  $dx_1 = dx_2 = dn$ .

Bij deze variatie is de aangroeiing van  $Z$ , als  $dn$  oneindig klein is, gelijk aan:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial Z}{\partial x_2} dx_2 = \left( \frac{\partial Z}{\partial x_1} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} \right) dn.$$

In den evenwichtstoestand moet deze aangroeiing gelijk zijn aan nul; de evenwichtsvoorwaarde is dus:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} = 0. \quad (79)^1$$

<sup>1)</sup> Gelijk men weet, kan men deze vergelijking ook direct afleiden uit (74) door van de veranderlijken  $m_1$ ,  $m_2$  en  $m_3$  over te gaan tot  $x_1$  en  $x_2$ . Immers daar

$$m_1 = x_1, \quad m_2 = x_2, \quad m_3 = \frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2),$$

hebben we door differentiëren van  $Z$

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} = \mu_1 - \frac{1}{2} \mu_3, \quad \frac{\partial Z}{\partial x_2} = \mu_2 - \frac{1}{2} \mu_3.$$

$Z$  is verder een homogene functie van den 1<sup>en</sup> graad in  $m_1$ ,  $m_2$  en  $m_3$ . Vandaar

$$Z = m_1 \mu_1 + m_2 \mu_2 + m_3 \mu_3 = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + \frac{1}{2} (1 - x_1 - x_2) \mu_3.$$



Merken we nog op, dat we op dezelfde wijze voor de aangroeiing der entropie ( $H$ ) bij deze variatie vinden:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial x_1} + \frac{\partial H}{\partial x_2} \right) dn.$$

De vergelijkingen (78) en (79) bepalen weer  $x_1$  en  $x_2$  in functie van  $x$ ; substitutie in (77) geeft weer de waarde van  $Z$ . Het verschil tusschen beide laatste methodes is niet groot, maar heeft, gelijk blijken zal, invloed op de gedaante onzer formules.

4. We kunnen nog een kleine wijziging aanbrengen in de keuze onzer veranderlijken. We kunnen nl. (78) schrijven:

$$x_1 = 1 + x_2 - 2x.$$

De netto-samenstelling is dan:

$$1 + x_2 - 2x \text{ mol } A, x_2 \text{ mol } B, x - x_2 \text{ mol } AB.$$

De waarde van  $Z$  is:

$$Z = (1 + x_2 - 2x) C_1 + x_2 C_2 + (x - x_2) C_3 + \\ + RT [(1 + x_2 - 2x) \log (1 + x_2 - 2x) + x_2 \log x_2 + \\ + (x - x_2) \log (x - x_2) - (1 + x_2 - x) \log (1 + x_2 - x)] + F.$$

Om de evenwichtsvoorwaarde te vinden, beschouwen we dezelfde variatie als boven; de samenstelling wordt:  $x_2 + dx_2$ ,  $x + dx$ , waarin  $dx_2 = dn$  en  $dx = 0$ . De evenwichtsvoorwaarde is dus:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_2} = 0.$$

$\frac{\partial Z}{\partial x_2}$  heeft natuurlijk hier een andere beteekenis dan boven; hier is deze vorm het partiële differentiaalquotiënt van  $Z$  naar  $x_2$  bij constante  $x$ ; boven bleef  $x_1$  constant. Deze ééne vergelijking veroorlooft nu  $x_2$  en dus ook  $Z$  in functie van  $x$  uit te drukken.

Men kan natuurlijk nog op verschillende andere manieren de netto-samenstelling uitdrukken; wij wijzen nog op de invoering van dissociatiegraden, die men bij verbindingen als  $AB$  in het boven besproken voorbeeld kan invoeren; algemeener kan men deze methode maken, door het invoeren van „reactiegraden”, gelijk we die reeds in het eerste deel beschouwden. In het volgende hoofdstuk zullen wij van deze reactiegraden als hulpveranderlijken gebruik maken.

Uit de laatste drie vergelijkingen volgt:

$$\mu_1 = Z + (1 - x_1) \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}$$

$$\mu_2 = Z - x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} + (1 - x_2) \frac{\partial Z}{\partial x_2}$$

$$\mu_3 = 2Z - 2x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - 2x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}$$

Substitutie hiervan in (74) geeft (79).

Bij het gebruik der  $Z$ -functie voor het bepalen van heterogene evenwichten kunnen we nu nog twee methodes volgen. De eerste, waarop we boven meermalen wezen is deze: met behulp van  $Z$ , die we als (nog onbekende) functie der bruto-samenstelling beschouwen, leiden we de vergelijkingen voor het heterogene evenwicht af; dan berekenen we op één der boven beschreven manieren de netto-samenstelling; door substitutie der gevonden waarden kunnen we  $Z$  en hare afgeleiden en dus ook de voorwaarden voor heterogeen evenwicht in functie der bruto-samenstelling uitdrukken. De tweede methode is deze: Gelijk we in het eerste deel (pag. 47 *vg.*) zagen, kunnen we de voorwaarden voor heterogeen evenwicht ook in functie der (nog onbekende) netto-samenstelling uitdrukken. De vergelijkingen, die we aldus krijgen, bepalen met de vergelijkingen voor het inwendige evenwicht en de andere betrekkingen, die het verband tusschen netto- en bruto-samenstelling aangeven, het heterogene evenwicht. In functie der bruto-samenstelling krijgt men deze voorwaarden ten slotte door eliminatie der netto-veranderlijken. Men komt echter vaak zonder deze eliminatie, die in de meeste gevallen wegens de onbekendheid der correctiefunctie  $F$  niet uit te voeren is, tot goed te discussiëeren resultaten. Beide methodes leiden natuurlijk tot hetzelfde resultaat.

Om dit alles nader toe te lichten zullen we als voorbeeld bespreken een reeds meer behandeld geval: de smeltlijnen in het bovengenoemde stelsel:  $A + B + AB$ .

### B. Smeltlijnen in een binair stelsel met dissociërende verbinding.

We kiezen onze veranderlijken volgens de derde der boven beschreven manieren. We hebben dus:

$$x_1 \text{ mol } A \quad x_2 \text{ mol } B \quad \frac{1}{2}(1 - x_1 - x_2) \text{ mol } AB.$$

$Z$  is gegeven door (77).

Zoeken we de voorwaarde voor het heterogene evenwicht:

$$\text{vast } AB \rightleftharpoons \text{oplossing}$$

in functie der netto-samenstelling. We beschouwen eene variatie, die bestaat in het oplossen van  $dn$  mol  $AB$ ; de bruto-hoeveelheid vloeistof wordt nu:  $1 + 2dn$ , de samenstelling  $x_1 + dx_1$ ,  $x_2 + dx_2$ .

We hebben verder:

$$dx_1 = \frac{x_1}{1 + 2dn} - x_1 = -\frac{2x_1 dn}{1 + 2dn}$$

$$dx_2 = \frac{x_2}{1 + 2dn} - x_2 = -\frac{2x_2 dn}{1 + 2dn}.$$



Voor een oneindig kleine waarde van  $dn$  wordt dit:

$$\begin{aligned} dx_1 &= -2x_1 dn \\ dx_2 &= -2x_2 dn. \end{aligned}$$

Als we den thermodynamischen potentiaal van één mol vast  $AB$   $\zeta$  stellen, is de aangroeiing van den totalen thermodynamischen potentiaal bij de beschouwde variatie:

$$(1 + 2dn) \left( Z + \frac{\partial Z}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial Z}{\partial x_2} dx_2 + \dots \right) - Z - \zeta dn,$$

wat we met verwaarloozing van oneindig kleinen van hogere dan de eerste orde kunnen schrijven:

$$\left( 2Z - 2x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - 2x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - \zeta \right) dn,$$

zoodat de evenwichtsvoorwaarde wordt:

$$2Z - 2x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - 2x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - \zeta = 0. \quad (80) ^1$$

Merken we nog op, dat de entropie bij de beschouwde variatie toeneemt met een bedrag:

$$\left( 2H - 2x_1 \frac{\partial H}{\partial x_2} - 2x_2 \frac{\partial H}{\partial x_2} - \eta \right) dn,$$

waarin  $\eta$  de entropie van één mol vast  $AB$  is,  $H$  die der vloeistof.

Verder gelden nog de vergelijkingen (79) en (78), die we nog eens overschrijven

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x_1} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} &= 0 \\ x &= \frac{1}{2} (1 - x_1 + x_2). \end{aligned}$$

Deze drie vergelijkingen bevatten (bij constante  $p$ ) vier veranderlijken; eliminatie van  $x_1$  en  $x_2$  geeft de smeltkromme in functie van  $x$  en  $T$ . Ofschoon deze eliminatie niet uit te voeren is, kunnen we toch tot resultaten geraken. Bepalen we de raaklijn aan de kromme. Beschouwen we  $x$  als onafhankelijk veranderlijke en differentiëren we onze drie vergelijkingen naar  $x$ . We houden daarbij in het oog dat  $Z$  expliciet functie is van  $x_1$ ,  $x_2$  en  $T$ , niet van  $x$ . Stellen we:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} = r; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_1 \partial x_2} = s; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_2^2} = t;$$

<sup>1)</sup> We kunnen gemakkelijk tot deze vergelijking komen door uit te gaan van dezelfde vergelijking in functie van  $m_1$ ,  $m_2$  en  $m_3$ . Deze is volgens (61):  $\mu_3 = \zeta$ . Volgens de noot op pag. 56 is de waarde van  $\mu_3$ :  $2Z - 2x_1 \frac{\partial Z}{\partial x_1} - 2x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}$ . Hieruit volgt onmiddellijk (80).

dan komt er:

$$\left. \begin{aligned} 2(x_1 r + x_2 s) \frac{dx_1}{dx} + 2(x_1 s + x_2 t) \frac{dx_2}{dx} + \frac{Q_1}{T} \frac{dT}{dx} &= 0. \\ (r + s) \frac{dx_1}{dx} + (s + t) \frac{dx_2}{dx} - \frac{Q_2}{T} \frac{dT}{dx} &= 0. \\ -\frac{dx_1}{dx} + \frac{dx_2}{dx} &= 2. \end{aligned} \right\} (81)$$

We hebben gesteld:

$$2H - 2x_1 \frac{\partial H}{\partial x_1} - 2x_2 \frac{\partial H}{\partial x_2} - \nu = \frac{Q_1}{T}.$$

Boven zagen we, dat deze grootheid, met  $dn$  vermenigvuldigd, voorstelt: de toename der entropie bij het oplossen van  $dn$  mol  $AB$  in de verzadigde oplossing; deze toename is, gelijk we in het eerste deel zagen, gelijk aan de benodigde warmtehoeveelheid, gedeeld door  $T$ ;  $Q_1$  is de warmtehoeveelheid, noodig voor het oplossen van één mol  $AB$  in een oneindige hoeveelheid verzadigde oplossing, *zoo dat deze oplosende hoeveelheid zich niet splitst in A en B*; wij zullen deze grootheid noemen: de partiële differentiële moleculaire oploswarmte van  $AB$ .

Op dezelfde manier blijkt dat  $Q_2$  voorstelt de warmte noodig voor het splitsen van één mol  $AB$  in zijne componenten in een oneindig groote hoeveelheid vloeistof;  $Q_2$  noemen we: de differentiële moleculaire splitsingswarmte.

Als oplossing der drie vergelijkingen vindt men gemakkelijk:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{4(x_1 - x_2)(rt - s^2)T}{(r + 2s + t)Q_1 + 2\{rx_1 + s(x_1 + x_2) + tx_2\}Q_2}.$$

Vóór we deze vergelijking discussiëren, zullen we ze ook afleiden volgens de eerste der twee boven beschreven methodes; de samenstelling denken we door dezelfde veranderlijken gedefiniëerd. Dan beschouwen we onmiddellijk den thermodynamischen potentiaal van de bruto-eenheid vloeistof als functie der bruto-hoeveelheid  $B$ . Hierbij wordt ondersteld, dat de vloeistof altijd in inwendig chemisch evenwicht is. Beschouwen we weer eene variatie, waarbij  $dn$  mol  $AB$  oplossen.<sup>1)</sup> We krijgen  $1 + 2dn$  hoeveelheden vloeistof van de samenstelling  $x + dx$ ; hierbij is

$$dx = \frac{x + dn}{1 + 2dn} - x = \frac{(1 - 2x)dn}{1 + 2dn}.$$

<sup>1)</sup> Daar de vloeistof altijd in inwendig evenwicht is, moet in het algemeen bij deze variatie een gedeelte  $AB$  reageeren.



hetgeen voor  $dn$  oneindig klein wordt:

$$dx = (1 - 2x) dn.$$

De aangroeiing van den thermodynamischen potentiaal is:

$$(1 + 2dn) \left( Z + \frac{\partial Z}{\partial x} dx + \dots \right) - Z - \zeta dn,$$

wat met verwaarloozing van oneindig kleinen van hogere orde dan  $dn$  is:

$$\left\{ 2Z + (1 - 2x) \frac{\partial Z}{\partial x} - \zeta \right\} dn.$$

De evenwichtsvoorwaarde is dus:

$$2Z + (1 - 2x) \frac{\partial Z}{\partial x} - \zeta = 0.$$

De toename der entropie bij de beschouwde variatie is:

$$\left\{ 2H + (1 - 2x) \frac{\partial H}{\partial x} - \eta \right\} dn.$$

Deze is weer gelijk aan  $\frac{Q}{T} dn$ , waarin blijkens onze redeneering  $Qdn$  voorstelt: de warmte die we voor de beschouwde variatie (d.i. de oplossing van  $dn$  mol en de voor het herstel van het inwendige evenwicht noodige reactie) moeten toevoeren. We noemen  $Q$  de „totale differentiële moleculaire oploswarmte” van  $AB$ .

We vinden voor de raaklijn:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{(1 - 2x) \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} T}{Q}. \quad (82a)$$

Zoeken we nu het verband tusschen  $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}$  en de vroeger gedefiniëerde grootheden  $r$ ,  $s$  en  $t$ . Daartoe denken we  $Z$  gegeven als functie van  $x_1$  en  $x_2$  en differentiëren naar  $x$  bij constante  $T$  en  $p$ . We vinden:

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{dx_1}{dx} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} \frac{dx_2}{dx}. \quad 1)$$

Dit kunnen we schrijven met behulp van (78) (na differentiatie hiervan)

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = \left( \frac{\partial Z}{\partial x_1} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} \right) \frac{dx_1}{dx} + 2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}$$

1) De grootheden  $\frac{dx_1}{dx}$  en  $\frac{dx_2}{dx}$  zijn niet dezelfde als die van (81); daar was alleen  $p$  constant, hier  $p$  en  $T$ . De symbolen  $\frac{\partial Z}{\partial x}$ ,  $\frac{\partial Z}{\partial x_1}$  en  $\frac{\partial Z}{\partial x_2}$  behoeven wel geen toelichting door indices, die de notatie te veel compliceeren.

of volgens (79)

$$\frac{\partial Z}{\partial x} = 2 \frac{\partial Z}{\partial x_2}$$

Differentiëren we verder, dan komt er:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = 2s \frac{dx_1}{dx} + 2t \frac{dx_2}{dx}$$

Ter berekening van  $\frac{dx_1}{dx}$  en  $\frac{dx_2}{dx}$  differentiëren we (78) en (79) bij constante  $p$  en  $T$ .

$$\left. \begin{aligned} (r+s) \frac{dx_1}{dx} + (s+t) \frac{dx_2}{dx} &= 0 \\ -\frac{dx_1}{dx} + \frac{dx_2}{dx} &= 2 \end{aligned} \right\}$$

waaruit:

$$\frac{dx_1}{dx} = -\frac{2(s+t)}{r+2s+t}; \quad \frac{dx_2}{dx} = \frac{2(r+s)}{r+2s+t},$$

zoodat:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = \frac{4(rt-s^2)}{r+2s+t},$$

waardoor we vinden:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{4(1-2x)(rt-s^2)T}{(r+2s+t)Q} \quad (82)$$

$Q$  is, gelijk we zagen, de warmte, die we moeten toevoeren, om één mol  $AB$  op te lossen in eene oneindige hoeveelheid verzadigde oplossing, waarbij tevens genoeg  $AB$  reageert, om het inwendige evenwicht te herstellen. We kunnen  $Q$  dus splitsen in twee deelen; vooreerst het deel, dat noodig is om een mol  $AB$  alleen in oplossing te brengen; de benodigde warmte is, gelijk we boven zagen:  $Q_1$ . Stel verder dat, om het evenwicht te herstellen, per mol  $AB$ , dat in oplossing gaat, een fractie  $\alpha$  zich splitst, dan is voor deze omzetting noodig een warmtehoeveelheid:  $\alpha Q_2$ . We hebben dus:

$$Q = Q_1 + \alpha Q_2$$

Zoeken we nog de waarde van  $\alpha$ . Als  $dn$  mol  $AB$  oplossen in één mol verzadigde oplossing, ontstaan er volgens onze onderstelling  $\alpha dn$  mol  $A$  en  $\alpha dn$  mol  $B$  in de vloeistof; we krijgen  $1 + 2dn$  mol vloeistof van de samenstelling:  $x_1 + dx_1$ ,  $x_2 + dx_2$ , terwijl:

$$dx_1 = \frac{x_1 + \alpha dn}{1 + 2dn} - x_1 = (\alpha - 2x_1) dn \quad (\text{voor } dn \text{ oneindig klein})$$



$$dx_2 = \frac{x_2 + zdn}{1 + 2dn} - x_2 = (z - 2x_2) dn \text{ (voor } dn \text{ oneindig klein).}$$

Nu voldoet zoowel de oorspronkelijke als de gevariëerde samenstelling aan de evenwichtsvergelijking (79). Ontwikkelen we (voor de gevariëerde oplossing) het eerste lid dezer vergelijking volgens TAYLOR:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} + (r + s) dx_1 + (s + t) dx_2 = 0.$$

of:  $(r + s) dx_1 + (s + t) dx_2 = 0.$

Substitueeren we hierin de boven berekende waarden van  $dx_1$  en  $dx_2$ :

$$\{(r + s)(z - 2x_1) + (s + t)(z - 2x_2)\} dn = 0.$$

Hieraan wordt voor willekeurige waarden van  $dn$  voldaan als:

$$z = 2 \frac{x_1 r + (x_1 + x_2) s + x_2 t}{r + 2s + t},$$

zoodat:

$$Q = Q_1 + 2 \frac{x_1 r + (x_1 + x_2) s + x_2 t}{r + 2s + t} Q_2. \quad ^1)$$

Substitueeren we deze waarde van  $Q$  in (82) en houden we in het oog, dat  $1 - 2x = x_1 - x_2$ , dan resulteert inderdaad dezelfde waarde

van  $\frac{dT}{dx}$ , die we vroeger vonden, en die we nu kunnen schrijven:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{4(rt - s^2)}{r + 2s + t} (x_1 - x_2) \frac{T}{Q_1 + zQ_2}. \quad (83)$$

*Discussie.* We onderstellen, dat de oplossing een stabiele vloeistof is. De voorwaarden voor de stabiliteit zijn:

$$r > 0 \quad t > 0 \quad rt - s^2 > 0. \quad ^2)$$

Het zal den lezer gemakkelijk vallen te bewijzen, dat in deze voorwaarden opgesloten ligt:

$$r + 2s + t > 0, \quad ^3)$$

<sup>1)</sup> In bovenstaande rekening onderstelden we, dat, als  $dn$  mol  $AB$  oplossen, de hoeveelheid, die zich splitst, recht evenredig is met  $dn$ . Dat deze onderstelling gewettigd is blijkt, als men de rekening onafhankelijk hiervan uitvoert. Stellen we nl. dat  $dn$  mol  $AB$  oplossen en  $dn'$  mol zich dan splitsen, dan is het resultaat

$$\frac{dn'}{dn} = 2 \frac{x_1 r + (x_1 + x_2) s + x_2 t}{r + 2s + t} = z$$

of  $dn' = zdn.$

<sup>2)</sup> Voor de afleiding dezer voorwaarden zie Schreinemakers. Heter. Gleichg. III 1, pg. 248 vgg., waar een weinig verschillend geval behandeld wordt.

<sup>3)</sup> Deze is ook de voorwaarde voor de stabiliteit van het inwendige evenwicht; want bij een virtueele splitsing van  $AB$  is de aangroeiing van  $Z$ , wat grootheden van de tweede orde betreft, positief, als aan deze ongelijkheid voldaan wordt.

Deze stabiliteitsvoorwaarden vallen blijkbaar samen met de bekende voorwaarde voor binaire vloeistoffen:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} > 0.$$

We zullen verder, wat waarschijnlijk altijd het geval zal zijn, aannemen, dat zoowel  $Q_1$  als  $Q_2$  positief zijn. Dan is  $Q$  nog niet altijd positief: want  $z$  is niet noodzakelijk positief; ofschoon men bij een oppervlakkige beschouwing zou meenen, dat, als een hoeveelheid  $AB$  in oplossing gaat, zeker een gedeelte zal dissociëren en het omgekeerde, dat er zich nog meer  $AB$  zal vormen, onmogelijk is; toch is deze mogelijkheid analytisch niet uit te sluiten, want uit de stabiliteitsvoorwaarden volgt niet, dat de grootheid  $x_1 r + (x_1 + x_2)s + x_2 t$  noodzakelijk positief is. Wel is deze grootheid zeker positief op niet te grooten afstand van het smeltpunt van  $AB$  ( $x = \frac{1}{2}$ ,  $T = T_0$ ), waar  $x_1$  en  $x_2$  weinig van elkaar verschillen. Toch lijkt het ons niet waarschijnlijk, dat de som  $Q_1 + zQ_2$  ooit negatief zal uitvallen.

In deze onderstelling is het teeken van  $\frac{dT}{dx}$  door dat van  $\bar{x}_1 - x_2$  bepaald en is  $+$  voor  $x < \frac{1}{2}$ ,  $-$  voor  $x > \frac{1}{2}$ .

Beschouwen we nog het smeltpunt zelf en zijn omgeving. Hier is  $x_1 - x_2$  gelijk nul; als nu de dissociatie zéér klein is, wordt wel is waar  $\frac{rt - s^2}{r + 2s + t}$  zéér groot <sup>1)</sup>, maar toch niet oneindig groot, zoodat de raaklijn steeds horizontaal loopt.

Zoeken we nog de waarde van  $\frac{dT}{dx}$  in de buurt van het smeltpunt, voor een waarde van  $x = \frac{1}{2} + \delta$  of van  $x_2 = x_1 + 2\delta$  onder deze aanname: de dissociatie is zéér klein, zóó klein, dat  $x_1$  tegenover  $\delta$  (of  $x_2$ ) te verwaarloozen is, terwijl  $\delta$  of  $x_2$  nog te verwaarloozen zijn tegenover eindige grootheden.

We vinden dan door differentiatie van (77) (met de aangegeven verwaarloozingen):

$$r = \frac{RT}{x_1}; \quad s = \frac{\partial^2 F}{\partial x_1 \partial x_2}; \quad t = \frac{RT}{x_2};$$

en

$$\frac{rt - s^2}{r + 2s + t} = \frac{RT}{x_2},$$

hetgeen geeft:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{4RT^2}{Q_1 + zQ_2}, \quad ^2)$$

<sup>1)</sup> Zie een weinig verder de waarde dezer breuk.

<sup>2)</sup> Dit resultaat werd reeds op andere wijze afgeleid door v. Laar. Versl. Kon. Akad. 24 Febr. 1906.



m. a. w. in de aangegeven omstandigheden vinden we reeds bij kleine overmaat van  $B$  de normale vriespuntsverlaging van  $AB$ , ook al is in het smeltpunt zelf de raaklijn aan de smeltkromme horizontaal. De lezer bedenke, dat de toename der hoeveelheid „vreemde stof” ( $x_2$ ) tweemaal zoo groot is als die van  $x$  en dat de hoeveelheid „oplosmiddel”  $\frac{1}{2}$  mol  $AB$  is; in den noemer der laatste breuk staat echter de smeltwarmte van één mol; dit verklaart den factor 4 in den teller.

Wat den invloed der dissociatie op de kromming betreft: gewoonlijk neemt men aan, dat een zwakke kromming wijst op groote dissociatie, een sterke kromming op kleine dissociatie. Dit is echter — hierop wees prof. SCHREINEMAKERS reeds in zijne colleges — niet geheel juist; want er zijn andere factoren, die evenzeer hun invloed hebben op de kromming. Zoeken we de waarde van den kromtestraal in het smeltpunt ( $x = \frac{1}{2}$ ,  $T = T_0$ ). Het omgekeerde van den kromtestraal is, daar  $\frac{dT}{dx} = 0$ , gelijk aan  $\frac{d^2T}{dx^2}$ . We vinden door differentiëren van (82a):

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{2 \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} T_0}{Q}.$$

$$\left( \begin{array}{l} x = \frac{1}{2} \\ T = T_0 \end{array} \right)$$

Hierbij is ondersteld, dat geen der grootheden, waarmee  $(1 - 2x)$  vermenigvuldigd wordt (b.v.  $\frac{\partial^3 Z}{\partial x^3}$ ) oneindig groot wordt; we kunnen dit met behulp van de boven berekende waarde van  $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}$  schrijven:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{8(rt - s^2)}{r + 2s + t} \frac{T_0}{Q}.$$

$$\left( \begin{array}{l} x = \frac{1}{2} \\ T = T_0 \end{array} \right)$$

De waarde van het tweede lid is gemakkelijk te berekenen voor het geval van ideale vloeistoffen, dan krijgen we nl.:

$$\frac{rt - s^2}{r + 2s + t} = \frac{RT_0}{2x_1},$$

zoodat

$$\frac{d^2T}{dx^2} = -\frac{4RT_0^2}{x_1 Q}.$$

$$\left( \begin{array}{l} x = \frac{1}{2} \\ T = T_0 \end{array} \right)$$

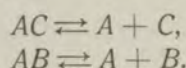
Uit deze formule blijkt, dat de smeltwarmte een even grooten invloed heeft op de kromming der smeltlijn, als de dissociatie. Hierbij houde men echter in het oog, dat de dissociatie ook weer invloed heeft op de

smeltwarmte en dat ceteris paribus een grotere dissociatie een grotere smeltwarmte ten gevolge heeft. Verder blijkt ook, dat sterke krommingen bij hooger smeltpunt te verwachten zijn, zwakkere bij lager.

De smeltlijnen der componenten zullen we niet nader bespreken. Alleen wijzen we er op, dat we ook hier de totale differentiële oploswarmte kunnen splitsen in de partiële differentiële oploswarmte en de dissociatiewarmte, vermenigvuldigd met een factor  $\beta$ . Deze factor zal gewoonlijk negatief zijn en daardoor kan de totale oploswarmte, gelijk vaak het geval is, negatief uitvallen, ook als beide laatste warmtehoeveelheden positief zijn.

### C. Smeltlijnen van binaire zoutmengsels met een gelijk ion.

Stellen we, dat we te doen hebben met een mengsel  $AB + AC$ , waarin de reacties voorkomen:



We kiezen onze veranderlijken, gelijk in § A van dit hoofdstuk sub 4 aangegeven is. Stellen we de bruto-hoeveelheid  $AB$  gelijk  $x$ , de bruto-hoeveelheid  $AC$  gelijk  $1 - x$ . De netto-hoeveelheid  $AC$  zij  $x_1$ , dan is blijkbaar de netto-hoeveelheid  $C$  gelijk  $1 - x - x_1$ . De netto-hoeveelheid  $AB$  zij  $x_2$ , dan is de netto-hoeveelheid  $B$  gelijk  $x - x_2$ . De netto-hoeveelheid  $A$  moet gelijk zijn aan de som van  $B$  en  $C$ , dus  $1 - x_1 - x_2$ . We hebben dus deze samenstelling:

$AC$	$AB$	$B$	$C$	$A$
$x_1$	$x_2$	$x - x_2$	$1 - x_1 - x$	$1 - x_1 - x_2$ .

Derhalve is:

$$\begin{aligned} Z = & x_1 C_1 + x_2 C_2 + (x - x_2) C_3 + (1 - x_1 - x) C_4 + (1 - x_1 - x_2) C_5 \\ & + RT [x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2 + (x - x_2) \log (x - x_2) + \\ & + (1 - x_1 - x) \log (1 - x_1 - x) + (1 - x_1 - x_2) \log (1 - x_1 - x_2) - \\ & - (2 - x_1 - x_2) \log (2 - x_1 - x_2)] + F. \end{aligned} \quad (84)$$

Voor de reactie  $AC \rightleftharpoons A + C$  vinden we de evenwichtsvoorwaarde als volgt: Bij een virtueele splitsing van  $dn$  mol  $AC$ , waarbij de bruto-hoeveelheid der vloeistof niet verandert, is:  $dx_1 = -dn$ ,  $dx_2 = 0$ ,  $dx = 0$ , zoodat de aangroeiing van  $Z$  is:  $-\frac{\partial Z}{\partial x_1} dn$  en de evenwichtsvoorwaarde:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_1} = 0. \quad (85)$$



Voor de reactie  $AB \rightleftharpoons A + B$  vinden we:

$$\frac{\partial Z}{\partial x_2} = 0. \quad (86)$$

Voor het heterogene evenwicht:  $AC \rightleftharpoons$  oplossing (de virtueele oplossing van  $dn$  mol  $AC$  geeft  $1 + dn$  hoeveelheden vloeistof) vinden we:

$$dx_1 = (1 - x_1) dn; \quad dx_2 = -x_2 dn; \quad dx = -x dn.$$

De aangroeiing van  $Z$  bedraagt:

$$\left\{ Z + (1 - x_1) \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - x \frac{\partial Z}{\partial x} - \zeta \right\} dn,$$

als  $\zeta$  voorstelt den thermodynamischen potentiaal van één mol vast  $AC$ . De evenwichtsvoorwaarde is:

$$Z + (1 - x_1) \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - x \frac{\partial Z}{\partial x} - \zeta = 0. \quad (87)$$

Deze drie vergelijkingen <sup>1)</sup> geven, na eliminatie van  $x_1$  en  $x_2$ , de smeltlijn van  $AC$  als vergelijking tusschen  $x$  en  $T$ .

<sup>1)</sup> We kunnen deze drie vergelijkingen weer afleiden door over te gaan van de veranderlijken  $m_1 \dots m_5$  tot de gebruikte variabelen. We hebben dan nl.:

$$m_1 = x_1; \quad m_2 = x_2; \quad m_3 = x - x_2; \quad m_4 = 1 - x_1 - x; \quad m_5 = 1 - x_1 - x_2.$$

Verder vinden we, als we  $Z$  als impliciete functie van  $x_1$ ,  $x_2$  en  $x$  beschouwen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial x_1} &= \mu_1 - \mu_4 - \mu_5, \\ \frac{\partial Z}{\partial x_2} &= \mu_2 - \mu_3 - \mu_5, \\ \frac{\partial Z}{\partial x} &= \mu_3 - \mu_4. \end{aligned} \right\} \quad (87a)$$

Daar  $Z$  een homogene functie is van den eersten graad in de grootheden  $m$  hebben we

$$Z = \sum m_i \mu_i = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 + (x - x_2) \mu_3 + (1 - x_1 - x) \mu_4 + (1 - x_1 - x_2) \mu_5$$

of 
$$Z = x_1 (\mu_1 - \mu_4 - \mu_5) + x_2 (\mu_2 - \mu_3 - \mu_5) + x (\mu_3 - \mu_4) + \mu_4 + \mu_5.$$

Hieruit leiden we gemakkelijk af:

$$\mu_1 = Z + (1 - x_1) \frac{\partial Z}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Z}{\partial x_2} - x \frac{\partial Z}{\partial x}. \quad (87b)$$

De evenwichtsvoorwaarden als vergelijkingen tusschen de grootheden  $m$  zijn:

Voor de dissociatie van  $AC$ :

$$\mu_1 - \mu_4 - \mu_5 = 0$$

voor de dissociatie van  $AB$ :

$$\mu_2 - \mu_3 - \mu_5 = 0$$

voor het heterogene evenwicht:

$$\mu_1 - \zeta = 0.$$

Substitueeren we hierin de waarden van (87a) en (87b), dan resulteeren onmiddellijk de vergelijkingen (85)–(87).

Berekenen we weer  $\frac{dT}{dx}$ ; daartoe differentiëren we onze drie vergelijkingen, die, bij constante  $p$ , vier veranderlijken bevatten, naar  $x$ . Stellen we:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_1^2} = a_1; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_1 \partial x_2} = a_2; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_1 \partial x} = a;$$

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x_2^2} = b_2; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x_2 \partial x} = b;$$

$$(1 - x_1) a_1 - x_2 a_2 - xa = c_1; \quad (1 - x_1) a_2 - x_2 b_2 - xb = c_2;$$

$$(1 - x_1) a - x_2 b - x \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = c,$$

dan hebben we:

$$\left. \begin{aligned} a_1 \frac{dx_1}{dx} + a_2 \frac{dx_2}{dx} + \frac{Q_1}{T} \frac{dT}{dx} &= -a. \\ a_2 \frac{dx_1}{dx} + b_2 \frac{dx_2}{dx} + \frac{Q_2}{T} \frac{dT}{dx} &= -b. \\ c_1 \frac{dx_1}{dx} + c_2 \frac{dx_2}{dx} - \frac{Q_3}{T} \frac{dT}{dx} &= -c. \end{aligned} \right\} (88)$$

Het zal den lezer gemakkelijk vallen te bewijzen dat:

$Q_1$  de moleculaire differentiële dissociatiewarmte van AC

$Q_2$  " " " " " " AB

$Q_3$  " " partiële differentiële oploswarmte van AC is.

Stellen we nog:

$$\begin{vmatrix} a_1 & a_2 & \frac{Q_1}{T} \\ a_2 & b_2 & \frac{Q_2}{T} \\ c_1 & c_2 & -\frac{Q_3}{T} \end{vmatrix} = D, \quad \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & -a \\ a_2 & b_2 & -b \\ c_1 & c_2 & -c \end{vmatrix} = D',$$

dan is:  $\frac{dT}{dx} = \frac{D'}{D}$ .

We zullen de waarde van  $\frac{dT}{dx}$  berekenen voor  $\lim x = 0$ ; dan naderen tot nul: de hoeveelheid AB:  $x_2$  en de hoeveelheid B:  $x - x_2$ . Eenige der grootheden in onze determinanten worden dan oneindig groot, en wel (met verwaarloozing van eindige grootheden):

$$b_2 = \frac{RT}{x_2} + \frac{RT}{x - x_2}; \quad b = \frac{-RT}{x - x_2}; \quad \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = \frac{RT}{x - x_2}.$$



Verder is:

$$\lim_{x=0} c_1 = (1 - x_1) a_1; \quad \lim_{x=0} c_2 = (1 - x_1) a_2;$$

$$\lim_{x=0} c = (1 - x_1) a - RT.$$

Substitueeren we deze waarden in onze determinanten, dan krijgen wij, na eenige transformatie, met verwaarloozing van grootheden, die tegenover oneindig grooten verdwijnen:

$$D = -b_2 a_1 \frac{Q_3 + (1 - x_1) Q_1}{T}.$$

$$D' = b_2 a_1 RT.$$

We hebben dus:

$$\lim_{x=0} \frac{dT}{dx} = - \frac{RT^2}{Q_3 + (1 - x_1) Q_1}. \quad (89)$$

De noemer dezer breuk is de totale smeltwarmte van AC. Immers  $Q_3$  is hier de oploswarmte voor één mol AC, dat zonder te dissociëren oplost in een oneindige hoeveelheid van den zuiveren smelt van AC;  $(1 - x_1)$  is de hoeveelheid, die dissociëert;  $Q_1$  de differentiële splitsingswarmte.  $Q_3 + (1 - x_1) Q_1$  is dus de warmte noodig voor de reactie: oplossen van één mol AC, dissociatie tot er evenwicht is. Dezelfde hoeveelheid warmte is echter noodig voor het smelten van één mol AC tot gedissociëerde vloeistof.

We vinden dus de eenvoudige wet van RAOULT, alsof AB niet dissociëerde; de dissociatiegraad van AB doet, blijkens onze afleiding, niets ter zake. Dit geval is dus geheel analoog aan het boven beschouwde nl. de smeltlijn eener dissociërende binaire verbinding; toevoeging van een der componenten in oneindig kleine hoeveelheid veroorzaakte daar geen vriespuntsverlaging, hier hebben we alleen vriespuntsverlaging door de „vreemde” stoffen AB en B, niet door A. In het volgende hoofdstuk zullen we deze „gewijzigde wet van RAOULT” bewijzen voor een stelsel met willekeurige complicatie.

Deze afleiding blijft geldig, juist als in het analoge geval, ook als de dissociatie van het oplosmiddel AC zeer klein is; want  $x$  en  $x_2$  naderen inderdaad tot nul; de hoeveelheid A en C daarentegen moge al zeer klein zijn, zij is toch eindig. Zijn de hoeveelheden A en C niet zeer klein, dan geldt de formule (89) bij benadering ook voor grootere concentraties van AB; dit zal het geval zijn bij mengsels van zouten, die het kation of het anion gemeen hebben.

Is echter de dissociatie van AC zéér klein, dan komen we ook hier voor eenigszins grootere concentraties van AB tot geheel andere resul-

taten.  $AB$  is een niet te weinig dissociërende stof. We stellen nu de hoeveelheid  $x$  zóó klein, dat zij tegenover niet te kleine grootheden te verwaarloozen is; daarbij echter onderstellen we de dissociatie van  $AC$  zóó klein, dat de hoeveelheid  $C$  ( $1 - x_1 - x$ ) weer tegenover  $x$  te verwaarloozen is. Is  $x$  zeer klein van de eerste orde, dan is  $1 - x_1 - x$  van de tweede of hoogere orde. Vergelijken we nu met elkaar de grootheden:  $x_2$ ,  $1 - x_1 - x_2$ ,  $x - x_2$ .

$1 - x_1 - x_2$  of de hoeveelheid  $A$  is, gelijk onmiddellijk duidelijk is, van dezelfde orde als de hoeveelheid  $B$  ( $x - x_2$ ), omdat  $AB$  een tamelijk dissociërende stof is en de hoeveelheid  $A$ , die van  $AC$  afkomstig is, bij onderstelling tegenover  $x$  te verwaarloozen is.

Van de orde van grootheid van  $x_2$  kan vergelijking (86) ons een denkbeeld geven; als we met ideale vloeistoffen te doen hadden, zouden we deze vergelijking, na eenige transformatie, kunnen schrijven

$$\frac{x_2(2 - x_1 - x_2)}{(1 - x_1 - x_2)(x - x_2)} = K,$$

waarin  $K$  een temperatuurfunctie is, die bij onderstelling geen groote waarde bezit, omdat  $AB$  een tamelijk dissociërende stof is. In de beschouwde omstandigheden is  $2 - x_1 - x_2$  weinig verschillend van de eenheid, de beide factoren in den noemer zijn zeer klein van de eerste orde,  $x_2$  is dus van de tweede orde, m. a. w. de dissociatie van  $AB$  is in de verdunning volledig. Dit zal bij verdunde oplossingen ook nog het geval zijn, als we niet met ideale vloeistoffen te doen hebben.<sup>1)</sup>

We vinden nu als benaderde waarden van de elementen in onze determinanten:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \frac{RT}{1 - x_1 - x} + \frac{RT}{1 - x_1 - x_2}; & a_2 &= \frac{RT}{1 - x_1 - x_2}; \\ a &= \frac{RT}{1 - x_1 - x}; & b_2 &= \frac{RT}{x_2} + \frac{RT}{x - x_2} + \frac{RT}{1 - x_1 - x_2}; \\ b &= -\frac{RT}{x - x_2}; & \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} &= \frac{RT}{1 - x_1 - x} + \frac{RT}{x - x_2}; \\ c_1 &= 2RT; & c_2 &= RT; & c &= 0. \end{aligned} \right\} (90)$$

We krijgen dus, alleen de termen der hoogste orde in aanmerking nemend:

$$D = -\frac{R^2 T}{x_2(1 - x_1 - x)} Q_3; \quad D' = 2 \frac{R^3 T^3}{x_2(1 - x_1 - x)},$$

<sup>1)</sup> De grootheden  $x_2$  en  $1 - x_1 - x$  behoeven we, gelijk uit de rekening blijkt, onderling niet te vergelijken. Hebben we met een zeer sterk dissociërende stof te doen, dan is  $x_2$  van nog hoogere orde.



zoodat:

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{2RT^2}{Q_3}. \quad (91)$$

We hebben dus eene vriespuntsverlaging, die het dubbele bedraagt van die, welke de eenvoudige wet van *RAOULT* eischt, juist alsof bij volledige dissociatie van *AB*, *AC* in 't geheel niet dissociëerde. En dit is wel de reden, waarom sterke zuren en basen in waterige oplossing een vriespuntsverlaging veroorzaken, alsof water zelf niet dissociëerde, dus alsof waterstof- en hydroxylion „vreemde” stoffen waren.

Passen we ook nog de andere methode toe ter bepaling dezer evenwichten. De vergelijking der smeltlijn van *AC* is, gelijk de lezer gemakkelijk kan afleiden:

$$Z - x \frac{dZ}{dx} - \zeta = 0 \quad ^1).$$

Stellen we de totale differentiële moleculaire oploswarmte van *AC* voor door *Q*, dan krijgen we door differentiëren:

$$\frac{dT}{dx} = -x \frac{d^2Z}{dx^2} \frac{T}{Q}. \quad (92) \quad ^1)$$

Het bewijs dat deze waarde identiek is met  $\frac{D'}{D}$ , als men de waarde van *Q* in drie deelen splitst, kan gevoerd worden op dezelfde wijze, als dit boven voor het analoge geval geschied is.

We zullen dit niet uitvoeren, maar alleen de waarde van  $\frac{dT}{dx}$  bepalen voor de twee boven behandelde grensgevallen. Daartoe moeten we  $\frac{d^2Z}{dx^2}$  voor deze gevallen berekenen. We hebben:

$$\frac{dZ}{dx} = \frac{\partial Z}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial x_1} \frac{\partial x_1}{\partial x} + \frac{\partial Z}{\partial x_2} \frac{\partial x_2}{\partial x},$$

<sup>1)</sup> Met  $\frac{dZ}{dx}$  bedoelen we hier het partiële differentiaalquotiënt van *Z* bij constante *p* en *T*;  $\frac{\partial Z}{\partial x}$  was het dq. van *Z* naar *x* bij constante *p*, *T*, *x*<sub>1</sub> en *x*<sub>2</sub>; dezelfde opmerking geldt voor de notaties:  $\frac{d^2Z}{dx^2}$  en  $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}$ ; deze notaties voeren we in, om onze symbolen niet met indices te overladen;  $\frac{dZ}{dx}$  en  $\frac{d^2Z}{dx^2}$  hebben alleen beteekenis, als de vloeistof in evenwicht is.

wat met het oog op (85) en (86) wordt:

$$\frac{dZ}{dx} = \frac{\partial Z}{\partial x}.$$

Verder differentiërend krijgen we:

$$\frac{d^2Z}{dx^2} = \frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} + a \frac{dx_1}{dx} + b \frac{dx_2}{dx}. \quad 1)$$

Ter berekening van  $\frac{dx_1}{dx}$  en  $\frac{dx_2}{dx}$  differentiëren we (85) en (86) bij constante  $p$  en  $T$  naar  $x$ .

We krijgen:

$$a_1 \frac{dx_1}{dx} + a_2 \frac{dx_2}{dx} = -a, \quad 1)$$

$$a_2 \frac{dx_1}{dx} + b_2 \frac{dx_2}{dx} = -b,$$

waaruit:

$$\frac{dx_1}{dx} = \frac{a_2 b - a b_2}{a_1 b_2 - a_2^2}; \quad \frac{dx_2}{dx} = \frac{a a_2 - a_1 b}{a_1 b_2 - a_2^2}.$$

We vinden nu voor onze grensgevallen:

*1e geval.* ( $\lim x = 0$ ,  $x_2$  en  $x - x_2$  naderen tot 0).

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = \frac{RT}{x - x_2}.$$

$$a \frac{dx_1}{dx} = a \frac{\frac{-a_2 + a}{x - x_2} - \frac{a}{x_2}}{\frac{a_1}{x_2} + \frac{a_1}{x - x_2}} = -a \frac{a_2 x_2 + a x}{a_1 x}.$$

$$b \frac{dx_2}{dx} = -\frac{RT}{x - x_2} \frac{\frac{a_1}{x - x_2}}{\frac{a_1}{x_2} + \frac{a_1}{x - x_2}} = -\frac{RT}{x - x_2} \frac{x_2}{x}.$$

Hieruit blijkt, dat  $a \frac{dx_1}{dx}$  verdwijnt tegenover  $\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2}$  en  $b \frac{dx_2}{dx}$ , zoodat we hebben:

$$\frac{d^2Z}{dx^2} = \frac{RT}{x - x_2} - \frac{RT}{x - x_2} \frac{x_2}{x} = \frac{RT}{x},$$

zoodat

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{RT^2}{Q},$$

wat het vroeger verkregen resultaat bevestigt.

1) De beteekenis van  $\frac{dx_1}{dx}$  en  $\frac{dx_2}{dx}$  is dus eene andere dan in de vergelijkingen (88).



2e geval. We vinden, onder de boven bepaalde omstandigheden, wanneer we alleen grootheden van de orde van  $\frac{1}{1-x_1-x}$  en  $\frac{1}{x_2}$  in rekening brengen:

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial x^2} = \frac{RT}{1-x_1-x}; \quad a \frac{dx_1}{dx} = -\frac{RT}{1-x_1-x}; \quad b \frac{dx_2}{dx} = \text{eindig}.$$

Hieruit blijkt, dat de grootheden van hoogere orde tegen elkaar wegvallen. We moeten dus de grootheden van lagere orde in rekening brengen. Dan hebben we volgens (90)

$$\begin{aligned} a \frac{dx_1}{dx} &= \frac{RT}{1-x_1-x} \frac{-\frac{1}{x_2(1-x_1-x)} - \frac{1}{(1-x_1-x)(1-x_1-x_2)} - \frac{1}{(1-x_1-x)(x-x_2)}}{\frac{1}{x_2(1-x_1-x)} + \frac{1}{(1-x_1-x)(1-x_1-x_2)} + \frac{1}{(x-x_2)(1-x_1-x)} + \frac{1}{x_2(1-x_1-x_2)}} \\ &= -\frac{RT}{1-x_1-x} \frac{1+x_2 \left( \frac{1}{1-x_1-x_2} + \frac{1}{x-x_2} \right)}{1 + \frac{x_2}{1-x_1-x_2} + \frac{x_2}{x-x_2} + \frac{1-x_1-x}{1-x_1-x_2}} \end{aligned}$$

wat we kunnen ontwikkelen

$$\begin{aligned} &= -\frac{RT}{1-x_1-x} \left[ \left\{ 1 + x_2 \left( \frac{1}{1-x_1-x_2} + \frac{1}{x-x_2} \right) \right\} \left\{ 1 - \left( \frac{x_2}{1-x_1-x_2} + \frac{x_2}{x-x_2} + \right. \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \left. + \frac{1-x_1-x}{1-x_1-x_2} \right) + \dots \right\} \right] = -\frac{RT}{1-x_1-x} \left( 1 - \frac{1-x_1-x}{1-x_1-x_2} + \dots \right) \end{aligned}$$

De verwaarloosde termen zijn zeer klein van hoogere orde dan

$$\frac{1-x_1-x}{1-x_1-x_2}.$$

We hebben dus ten slotte:

$$\frac{d^2 Z}{dx^2} = \frac{RT}{x-x_2} + \frac{RT}{1-x_1-x_2}$$

of, daar bij de gebruikte verwaarloozingen:  $x-x_2 = 1-x_1-x_2 = x$ :

$$\frac{d^2 Z}{dx^2} = \frac{2RT}{x},$$

zoodat

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{2RT^2}{Q},$$

dezelfde formule (91), als we boven vonden, daar in dit geval  $Q = Q_3$ .

## D. Experimenteele gegevens.

We zagen, dat we „normale” vriespuntsverlaging (d. i. eene depressie evenredig aan het aantal bruto-molen opgeloste stof) te verwachten hebben, niet alleen als de opgeloste stof niet dissociëert, maar ook als door de dissociatie het aantal „vreemde” moleculen niet vermeerderd. De regel: de vriespuntsverlaging is evenredig met het aantal molen „vreemde” stoffen, wordt door het experiment<sup>1)</sup> in het algemeen bevestigd. Tot toetsing onzer formules zullen we uit de experimenteele gegevens berekenen de stolpuntsverlaging, veroorzaakt door eene hoeveelheid van 0,01 mol (bruto-) opgeloste stof op één mol oplossing. We vinden theoretisch als „normale” depressie

$$-dT = 0,01 \frac{RT^2}{Q} = \frac{0,02T^2}{Q}$$

Hierin is  $Q$  de smeltwarmte van één mol oplosmiddel in gramcalorieën.

1. *Onderzoek van PLATO.*<sup>2)</sup> Dit onderzoek bevat voor ons doel de volgende gegevens:

a. *Stelsel BaCl — BaF<sub>2</sub>.*

mol % BaCl <sub>2</sub>	mol % BaF <sub>2</sub>	Stolpunt
100	0	958,9 <sup>o</sup>
99,4	0,6	951,1
98,2	1,8	932,9
97,6	2,4	924,8

In het overige deel van dit stelsel treden mengkristallen op.

0,006 mol BaF<sub>2</sub> geven een depressie: 7,8°, 0,01 mol : 13°

0,018 " " " " " : 26°, " " : 14,4°

0,024 " " " " " : 34,1°, " " : 14,2°.

Voor de smeltwarmte per gram geeft PLATO op de waarde 27,8, zoodat we voor de normale depressie vinden:

$$-dT = \frac{0,02 (959 + 273)^2}{208.27,8} = 5,3^\circ$$

De dissociatie  $BaF_2 \rightarrow BaF' + F'$  verdubbelt het aantal vreemde moleculen, verdere dissociatie tot  $Ba''$  en  $F'$  vermeerderd het niet, zoodat we theoretisch een depressie van 10,6° te verwachten hadden. De feitelijke depressie is grooter; die, welke uit de grootste verdunning berekend wordt, wijkt echter het minst af.

<sup>1)</sup> Wij bespreken hier ook zouten met meerwaardige ionen, ofschoon we boven alleen éénwaardige onderstellen. Het bewijs voor het algemeene geval volgt in het vijfde hoofdstuk.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 58, 350.



b. Stelsel  $KCl - KF$ .

mol %	$KCl$	$KF$	stolpunt.
	100	0	772,3°
	87,6	12,4	733,4
	75,7	24,3	692,6
. . . . .			
	16,3	83,7	795,4
	8,0	92,0	830,0
	0	100	859,9

0,124 mol  $KF$  geven een depressie: 38,9°, 0,01 mol: 3,1°

0,243 " " " " " : 79,7°, 0,01 " : 3,3°.

Daar de dissociatie het aantal vreemde bestanddeelen niet vermeerdert, moeten we theoretisch de normale depressie vinden. PLATO geeft als smeltwarmte van  $KCl$ : 86,0. We hebben dus:

$$-dT = \frac{0,02 (772 + 273)^2}{86 \cdot 74,6} = 3,4^\circ.$$

Deze waarde is met de experimenteel gevondene in overeenstemming. (HÜTTNER en TAMMANN<sup>1)</sup> geven als smeltpunt van  $KCl$  778°; met deze waarde vinden wij uit onze formule practisch dezelfde waarde voor  $-dT$ .

Verder hebben we aan de  $KF$ -zijde:

0,08 mol  $KCl$  geven een depressie: 29,9°, 0,01 mol: 3,7°

0,163 " " " " " : 64,5°, 0,01 " : 4,0°.

Theoretisch moeten we weer een normale depressie vinden; de smeltwarmte van  $KF$  is: 108,0. Dus:

$$-dT = \frac{0,02 (860 + 273)^2}{108 \cdot 58,1} = 4,1^\circ.$$

De overeenstemming is bevredigend.

c. Stelsel  $NaCl - NaF$ .

mol %	$NaCl$	$NaF$	stolpunt.
	100	0	804,1°
	86,7	13,3	758,0
	74,2	25,8	710,3
. . . . .			
	23,5	76,5	901,3
	11,2	88,8	951,5
	0	100	992,2

0,133 mol  $NaF$  geven een depressie: 46,1°, 0,01 mol: 3,5°

0,258 " " " " " : 93,8°, 0,01 " : 3,6°.

<sup>1)</sup> Zeitschr. An. Chem. 43, 224, geciteerd door Jänecke (zie beneden).

We hebben weer een normale depressie te verwachten. De smeltwarmte van  $\text{NaCl}$  is volgens PLATO: 123,5. Dus:

$$-dT = \frac{0,02 (804 + 273)^2}{58,5 \cdot 123,5} = 3,2^\circ.$$

0,112 mol  $\text{NaCl}$  geven een depressie:  $40,7^\circ$ , 0,01 mol:  $3,6^\circ$   
 0,235. " " " " " :  $90,9^\circ$ , " " :  $3,9^\circ$ .

De smeltwarmte is: 186,1. Dus:

$$-dT = \frac{0,02 (992 + 273)^2}{42 \cdot 186,1} = 4,1^\circ.$$

Dit stelsel is ook door WOLTERS<sup>1)</sup> bestudeerd, met deze resultaten:

mol %	$\text{NaCl}$	$\text{NaF}$	stolpunt
100		0	797°
90		10	760
80		20	724
. . . . .			
20		80	906
10		90	947
0		100	986.

Dit geeft voor  $\text{NaF}$  per 0,01 mol:  $3,7^\circ$

„  $\text{NaCl}$  „ „ „ :  $3,9^\circ$  resp.  $4,0$ .

2. *Onderzoek van JÄNECKE.*<sup>2)</sup> Dit omvat de stelsels  $\text{KCl-K}_2\text{SO}_4$  en  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4$ . Hij geeft deze tabellen:

a.

mol %	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{K}_2\text{Cl}_2$	stolpunt
100		0	1074°
90		10	1009
. . . . .			
20		80	735
10		90	753
0		100	778.

Rekenen we deze samenstelling om tot mol %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  en  $\text{KCl}$  per 100 mol oplossing:

mol %	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{KCl}$	stolpunt
100		0	1074°
81,8		18,2	1009
. . . . .			
11,1		88,9	735
5,3		94,7	753
0		100	778.

0,182 mol  $\text{KCl}$  geven eene depressie:  $65^\circ$ , 0,01 mol:  $3,6^\circ$ .

<sup>1)</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. **30**, 55 (1910).

<sup>2)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. **64**, 343.



Daar de smeltwarmte van  $K_2SO_4$  niet bekend is, kunnen we de theoretische depressie niet berekenen.

0,053 mol  $K_2SO_4$  geven eene depressie:  $25^\circ$ , 0,01 mol:  $4,7^\circ$

0,111 " " " " " :  $43^\circ$ , 0,01 " :  $3,9^\circ$ .

Daar dissociatie het aantal vreemde moleculen niet vermeerdert, moeten we normale depressie vinden. Deze is, gelijk wij boven zagen:  $3,4^\circ$ . De overeenkomst is dus niet goed.

Merken we echter op, dat JÄNECKE de smeltpunten der zuivere stoffen overneemt van HÜTTNER en TAMMANN,<sup>1)</sup> dan kunnen we hierin de oorzaak der afwijking zoeken. Immers de absolute waarde der waargenomen stoltemperaturen is niet nauwkeurig en wordt door verschillende onderzoekers zeer verschillend opgegeven; het verschil der stolpunten, op éézelfde instrument afgelezen, is veel nauwkeuriger bekend en op dit verschil komt het juist aan. Berekenen we de depressie per 0,01 mol  $K_2SO_4$  uit het verschil tusschen de beide voorlaatste depressies der tabel (of, wat op hetzelfde neerkomt, extrapoleeren we de smelttemperatuur van zuiver  $KCl$ ) dan krijgen we:

(0,111 — 0,053) mol  $KCl$  geven een depressie:  $18^\circ$ , 0,01 mol:  $3,1^\circ$ .

Dit is veel dichter bij de theoretische waarde:  $3,4^\circ$ .

(Namen we in plaats van TAMMANN's smeltpunt van  $KCl$ , dat van PLATO, dan zouden we als depressie vinden:  $3,4^\circ$ ).

b. Stelsel  $Na_2SO_4$  —  $NaCl$ .

mol %	$Na_2SO_4$	$Na_2Cl_2$	stolpunt
	100	0	897°
	75	25	630
	25	75	770
	0	100	810.

Omgerekend is dit aan de  $NaCl$  zijde (aan de andere zijde wordt de concentratie der opgeloste stof te groot):

mol %	$Na_2SO_4$	$NaCl$	stolpunt
	14,2	85,8	770°
	0	100	810°.

0,142 mol  $Na_2SO_4$  geven een depressie:  $40^\circ$ , 0,01 mol:  $2,8^\circ$ .

Hier geldt eenzelfde opmerking als boven voor de smeltpunten der zuivere stoffen. Nemen we als smeltpunt dat van PLATO ( $804,1^\circ$ ) dan wordt de rekening:

0,142 mol geven een depressie:  $45,9^\circ$ , 0,01 mol:  $3,2^\circ$ .

Theoretisch vonden we:  $3,2^\circ$ .

<sup>1)</sup> Zeitschr. An. Chem. 43, 224.

Ook dit stelsel is door WOLTERS (l. c.) bestudeerd; zijne resultaten zijn:

mol %	NaCl	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stolpunt
	0	100	881°
	10	90	833
	20	80	787
. . . . .			
	80	20	725
	90	10	761
	100	0	797.

0,10 mol NaCl geven een depressie: 48°, 0,01 mol: 4,8°

0,20 " " " " " : 94°, 0,01 " : 4,7°.

De normale depressie is wegens de onbekendheid van de smelt-warmte van Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> niet te berekenen.

0,10 mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geeft eene depressie: 36°, 0,01 mol: 3,6°

0,20 " " " " " : 72°, 0,01 " : 3,6°.

De theoretische depressie bedraagt: 3,2°.

3. *Onderzoek van WOLTERS (l. c.).* Behalve de reeds besproken stelsels bestudeerde WOLTERS nog het stelsel: NaF — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Zijne resultaten zijn:

mol %	NaF	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	stolpunt
	0	100	881°
	10	90	827
	20	80	781
. . . . .			
	80	20	890
	90	10	941
	100	0	986

0,10 mol NaF geven eene depressie: 54°, 0,01 mol: 5,4°

0,20 " " " " " : 100°, 0,01 " : 5,0°.

In het stelsel NaCl — Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vonden we als depressie in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 4,8° resp. 4,7°.

0,10 mol Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geven eene depressie: 45°, 0,01 mol: 4,5°

0,20 " " " " " : 96°, 0,01 " : 4,8°.

Theoretisch vonden we boven: 4,1°.

4. *Onderzoek van STERN.*<sup>1)</sup> STERN onderzocht oplossingen van KNO<sub>3</sub>, KCl, NaCl, NaNO<sub>3</sub>, AgNO<sub>3</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in KNO<sub>3</sub>.

Als K geeft hij de depressie, door 1 mol opgeloste stof in 1000 gram KNO<sub>3</sub> veroorzaakt. Om dit in de boven gebruikte eenheden om te

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 65, 667.



rekenen, moeten wij deze grootheid  $K$  vermenigvuldigen met den factor  $0,01 \left(1 + \frac{1000}{101,1}\right) = 0,1$ . Onderstaande tabel geeft de uitkomsten van STERN; onder  $-dT$  geven wij de in onze eenheden omgerekende grootheid  $K$ :

Opgeloste stof	$K$	$-dT$
$KNO_2$	7,5	0,75
$KCl$	14	1,4
$NaCl$	29	2,9
$AgNO_3$	18,5	1,85
$Ba(NO_3)_2$	20	2,0
$Sr(NO_3)_2$	20	2,0
$SrCl_2$	43	4,3
$BaCl_2$	43	4,3
$K_2SO_4$	52	5,2
$Na_2SO_4$	56	5,6

Met de smeltwarmte, die PERSON vond voor  $KNO_3$  (47 cal.), berekenen wij de normale depressie (smeltpunt  $KNO_3 = 334,5$ )

$$-dT = \frac{0,02 (335 + 273)^2}{101,1 \cdot 47} = 1,6.$$

Met deze waarde zijn de resultaten in 't algemeen voldoende in overeenstemming:

$KNO_3$  moet dan in oplossing zijn als  $K_2N_2O_4$ ; eene dissociatie hiervan in  $K'$  en  $KN_2O_4'$  of in  $2K'$  en  $N_2O_4''$  heeft geen invloed meer op het stolpunt.

$KCl$ . De dissociatie van dit zout vermeedert het aantal vreemde bestanddeelen niet.

$NaCl$ . De totale dissociatie verdubbelt het aantal vreemde bestanddeelen; hiermee is de depressie in overeenstemming. De reacties  $K' + Cl' \rightarrow KCl$  en  $Na' + NO_3' \rightarrow NaNO_3$ , die waarschijnlijk zijn, veranderen het aantal vreemde stoffen niet.

$AgNO_3$ . De dissociatie vermeedert het aantal vreemde moleculen niet; de depressie is te hoog.<sup>1)</sup>

$Ba(NO_3)_2$  en  $Sr(NO_3)_2$ . De depressie moest normaal zijn; zij is iets te hoog.

$BaCl_2$  en  $SrCl_2$ . Dissociatie verdrievoudigt het aantal vreemde moleculen. De depressie is hiermee voldoende in overeenstemming.

$Na_2SO_4$ . De dissociatie verdrievoudigt het aantal vreemde moleculen. De depressie is nog iets te hoog.

$K_2SO_4$ . De depressie van dit zout is geheel en al abnormaal en niet te verklaren, zoo er niet aan waarnemingsfouten gedacht moet worden.

<sup>1)</sup> Bij het onderzoek van dit zout scheen Stern's thermometer aangetast te zijn. Heeft dit invloed gehad?

(Bij het eerste onderzoek van dit zout op 24 Juli schommelde  $K$  tusschen 45 en 71; toen gaf  $Na_2SO_4$  een grootheid  $K = 47$ ; de andere proeven met deze stoffen zijn gedaan na het onderzoek van  $AgNO_3$ , waardoor de thermometer een weinig aangetast scheen).

De resultaten met  $NaNO_3$  laat ik buiten beschouwing, omdat er hier mengkristallen optreden.

5. *Onderzoek van FOOTE en LEVY*<sup>1)</sup>. F. en L. onderzochten oplossingen van zouten in gesmolten  $NaClO_3$ ; met drie klassen van zouten hebben zij geëxperimenteerd: met  $Na$ -zouten, met chloraten en met zouten, die met het oplosmiddel geen ion gemeen hebben. De onderzochte zouten zijn:

$NaCl$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaBr$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $Na_2CrO_4$ ,  $NaF$ .

$KClO_3$ ,  $CsClO_3$ ,  $Ba(ClO_3)_2$ .

$KNO_3$ ,  $KCl$ .

Als smeltwarmte van  $NaClO_3$  vonden zij:

$$Q = 48,4.$$

Als smelttemperatuur:

$$T = 273 + 255^\circ.$$

Uit de waargenomen vriespuntsverlagingen berekenen zij de moleculairgewichten der opgeloste stoffen volgens de gewone formule voor normale depressie. Deze formule is ook geldig, gelijk we zagen, als de dissociatie het aantal vreemde bestanddeelen in de oplossing niet vermeerdert. Inderdaad bevestigen de resultaten van F. en L. deze formule. De volgende tabel bevat de berekende moleculairgewichten  $M$  (gemiddelden); de theoretische moleculairgewichten zijn tusschen ( ) achter de resp. formules aangegeven:

Opgeloste stof	$M$
$NaCl$ (58,5)	65
$NaNO_3$ (85)	92
$NaBr$ (103)	105
$Na_2CO_3$ (106)	115
$Na_2CrO_4$ (162)	163
$NaF$ (42)	46
$KClO_3$ (122,6)	134
$CsClO_3$ (216)	214
$Ba(ClO_3)_2$ (304,4)	318

Over het algemeen zijn de moleculairgewichten iets te hoog; bij  $KClO_3$  is dit, naar F. en L. vermoeden, aan vorming van mengkristallen toe te schrijven; voor de andere zouten denken zij vooral aan een kleine fout in de bepaling<sup>2)</sup> der smeltwarmte.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **37**, 494 (1907).

<sup>2)</sup> „The determination of the heat of fusion was not by any means a simple matter.” l.c. pg. 501. De smeltwarmte, door Goodwin en Kalmus (Phys. Review **28**, 12) bepaald, nl.  $Q = 49,6$ , geeft betere resultaten.



De resultaten der bepalingen met  $KNO_3$  en  $KCl$  berekenen F. en L. aldus: uit de vriespuntsverlaging, door  $NaNO_3$  veroorzaakt, berekenen zij de constante  $K$  in de formule

$$\Delta = \frac{Ks}{ML}$$

waarin  $s$  het aantal grammen,  $M$  het moleculairgewicht der opgeloste stof,  $L$  het aantal grammen oplosmiddel is; met deze constante berekenen zij de depressie van  $KNO_3$  en  $KCl$ , in de onderstelling dat deze normaal is, en bepalen dan de verhouding der waargenomen depressie tot de berekende.

Zij vinden:

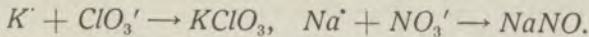
Voor  $KNO_3$

$$\frac{\text{waargenomen depressie}}{\text{berekende depressie}} = \begin{cases} 1,996 \\ 1,983 \\ 2,05 \\ 1,987. \end{cases}$$

Voor  $KCl$

$$\text{id.} = \begin{cases} 1,91 \\ 1,90. \end{cases}$$

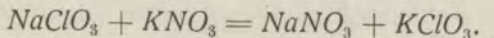
Uit deze getallen blijkt, dat de depressie bijna tweemaal de normale is, wat naar onze formule te verwachten was; immers de dissociatie van  $KNO_3$  en  $KCl$  verdubbelt het aantal vreemde bestanddeelen en de reacties



(met de overeenkomstige voor  $KCl$ ) veranderen dit aantal niet.

F. en L. geven een theoretische verklaring van hun proeven; zij erkennen wel, dat de normale depressie bij beide eerste klassen van zouten met dissociatie kan samengaan en meenen, dat in dit geval het aantal ionen in de oplossing niet grooter is dan in het zuivere oplosmiddel; hunne afleiding is echter in meer dan één opzicht niet correct.

De dubbele depressie bij  $KNO_3$  en  $KCl$  willen zij òf op analoge wijze verklaren òf, waartoe ze meer schijnen over te hellen, door aan te nemen, dat de opgeloste stof in 't geheel niet dissociëert maar zich geheel omzet volgens:



Dat een fractie der opgeloste stof aldus reageert, is niet te ontkennen, maar deze reactie geschiedt waarschijnlijk via de ionen, waarin de opgeloste stof in dit geval practisch geheel dissociëert. De verklaring der depressie wordt totaal gegeven door de boven ontwikkelde theorie.

6. *Onderzoek van O. SACKUR.*<sup>1)</sup> Het bovenstaande was reeds geruimen tijd neergeschreven, toen dit onderzoek gepubliceerd werd. We zullen er nog eenige gegevens aan ontleenen; we beperken ons echter tot de gemiddelde resultaten van SACKUR en in 't bijzonder tot die gegevens, die een toetsing der theorie toelaten, omdat de smeltwarmte van het oplosmiddel bekend is.

SACKUR geeft als  $D$  de gemiddelde depressie, veroorzaakt door één mol opgeloste stof in 1000 gram oplosmiddel; om dit in onze eenheden om te rekenen (0,01 mol op 1 mol oplossing) vermenigvuldigen wij  $D$  met den factor  $0,01 \left(1 + \frac{1000}{M}\right)$ , waarin  $M$  het moleculairgewicht van het oplosmiddel is; de aldus verkregen waarden geven we in onderstaande tabel onder  $-dT$ ,  $t$  is de smelttemperatuur,  $Q$  de smeltwarmte per gram van het oplosmiddel,  $N$  de berekende normale depressie.

Oplosmiddel.		Opgel. stof.	$D$	$-dT$	
$t$ 802°	$NaCl$ $Q$ 123,5	$N$ 3,2	$Na_2CrO_4$	22	4,0
			$Na_2SO_4$	24	4,3
			$Na_2CO_3$	18	3,2
			$BaCl_2$	22	4,0
			$BaSO_4$	36	6,5
			$SrCO_3$	36	6,5
			$K_2SO_4$	48	8,6
			$K_2CO_3$	45	8,1
$t$ 771°	$KCl$ $Q$ 86	$N$ 3,4	$K_2SO_4$	28	3,7
			$K_2CO_3$	25	3,5
			$K_2CrO_4$	25	3,5
			$BaSO_4$	42	5,9
			$Na_2SO_4$	58	8,1
$t$ 873°	$SrCl_2$ $Q$ 25,6	$N$ 6,5	$SrCO_3$	107	7,5
			$SrSO_4$	94	6,6
			$SrO$	107	7,5
$t$ 765°	$CaCl_2$ $Q$ 54,6	$N$ 3,6	$CaCO_3$	42	4,2
			$CaSO_4$	38	3,8
			$NaCl$	50	5,0
			$KCl$	50	5,0
			$SrCl_2$	54	5,4
			$BaSO_4$	74	7,4
			$CaO$	39,5	4,0
$SrO$	102	10,2			
$BaO$	107	10,7			

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Ch. 78, 550, 564. Vgl. ook Z. f. Elektroch. 16, 649. Met de „Anmerkung” bij deze laatste verhandeling, die onjuistheden bevat, kunnen wij ons niet vereenigen.



Een lange discussie dezer resultaten acht ik na het vóórafgaande overbodig; in groote trekken wordt de theorie wel bevestigd, de overeenstemming kon echter in veel gevallen beter zijn. De experimenten met  $SrCl_2$  en  $CaCl_2$  als oplosmiddel zijn volgens SACKUR zelf minder nauwkeurig; de resultaten met  $SrO$  en  $BaO$  als opgeloste stoffen zijn bevreemdend.

Dat de nauwkeurigheid dezer experimenten nog hooger opgevoerd dient te worden, blijkt uit eene vergelijking der resultaten, door verschillende onderzoekers bij eenzelfde stelsel verkregen.

We hebben nl.

voor de depressie van  $K_2SO_4$  in  $KCl$

volgens JÄNECKE 3,1 volgens SACKUR 3,7

voor de depressie van  $Na_2SO_4$  in  $NaCl$

volgens JÄNECKE 2,8 of 3,2 volgens WOLTERS 3,6 volgens SACKUR 4,3.

Merken we ten slotte nog op, dat volgens SACKUR's (hier niet medegedeelde) resultaten  $BaCl_2$  als oplosmiddel zich gedraagt als een weinig gedissocieërde stof.

7. *Onderzoek van ZANNINOVICH-TESSARIN.*<sup>1)</sup> De resultaten van dezen onderzoeker, die bevreemding hebben gewekt<sup>2)</sup>, vinden o.i. in onze theorie eene bevredigende verklaring. ZANNINOVICH-TESSARIN onderzocht het gedrag van mierenzuur als oplosmiddel voor electrolyten, die in water sterke electrolytische dissociatie vertoonen. In de theorie van NERNST was, om de groote diëlectriciteitsconstante van mierenzuur, een sterke dissociatie te verwachten. De uitslag van het kryoskopisch onderzoek was dan ook, dat de chloriden en bromiden van de alkaliën sterk gedissociëerd waren. Een sterk zuur als trichloorazijnzuur gaf echter een bijna normale depressie en zou dus volgens de gewone verklaring zoo goed als niet gedissociëerd zijn; zoutzuur gaf slechts de helft der normale depressie en zou dus niet alleen niet gedissociëerd, maar zelfs geassocieëerd zijn tot dubbelmoleculen.

Nu pleiten deze gegevens volgens onze theorie niet tegen dissociatie dezer twee sterke zuren; deze dissociatie kan bij trichloorazijnzuur de gewone zijn, bij zoutzuur die der dubbelmoleculen in waterstofionen en ionen  $HCl_2$  of zelfs  $Cl''_2$ , wij krijgen toch eene normale resp. de helft eener normale depressie, indien zuiver mierenzuur op zich zelf gedissociëerd is.

Dat dit het geval is, blijkt uit de geleidbaarheid, die, bij herhaalde

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 19, 251.

<sup>2)</sup> Van 't Hoff. Vorlesungen. I<sup>2</sup>, pg. 222. Nernst. Theor. Chem.<sup>5</sup> pg. 375.

zuivering van het zuur, tot de limiet 0,292<sup>1)</sup>) nadert. We mogen dus uit de normaliteit der depressie door een opgelost zuur niet besluiten tot afwezigheid van electrolytische dissociatie van dit zuur.

Dat deze dissociatie bij het opgeloste  $H_2Cl_2$  inderdaad bestaat, blijkt uit de groote waarde der geleidbaarheid.

ZANNINOVICH-TESSARIN geeft deze tabel ( $\nu$  is de verdunning,  $\mu$  de moleculaire geleidbaarheid:)

$\nu$	$\mu$
2,931	29,58
5,862	30,81
11,724	30,72
23,448	30,59
46,896	31,11

Deze geleidbaarheid van de zoutzuuroplossing is van dezelfde orde als die der zoutoplossingen van vergelijkbare verdunning. Voor  $NaCl$  hebben we nl.:

$\nu$	$\mu$
1,943	23,49
3,141	26,94
32	37,40

Toch meent ZANNINOVICH-TESSARIN, dat  $HCl$  doet, „als ob sie sehr wenig dissociert wäre”, en NERNST zegt, waar hij dit onderzoek bespreekt (l.c.): Chlorwasserstoff . . . . leitet fast gar nicht.” Waarschijnlijk komt deze bewering hiervandaan, dat de  $\mu$ -waarden voor  $HCl$  bij toe-

<sup>1)</sup> l. c. pg. 256. De gebruikte eenheden worden in het aangehaalde artikel niet beschreven; uit de daar gevolgde rekening blijkt echter, dat dit getal, wil men de gewone definitie van specifieke geleidbaarheid toepassen, door 1000 gedeeld moet worden. Op dit getal kunnen we zelfs een (ruwe) schatting baseeren van de waarde van den dissociatiegraad van zuiver mierenzuur. De beweeglijkheid van  $H$  ion in waterige oplossing is 318, die van formiaat-ion 45. De geleidbaarheid van mierenzuur, wanneer zich één mol van elk zijner ionen tusschen de electroden (op één c.M. afstand van elkaar staande) bevindt is dus in waterige oplossing: 363. Onderstellen we nu, dat de beweeglijkheid (en dus de geleidbaarheid) in zuiver mierenzuur en in water grootheden van dezelfde orde zijn, dan vinden we uit de waarde der specifieke geleidbaarheid  $\frac{0,292}{1000}$ , dat er in één liter zuiver mierenzuur aanwezig zijn ongeveer

$$1000 \times \frac{0,292}{363 \times 1000} = 0,0008 \text{ mol ionen,}$$

welk getal de orde der grootte der ionenconcentratie aangeeft.

Voor de ionenconcentratie in zuiver water ( $H'$  en  $OH'$ ) geeft een zelfde rekening bij 25° de waarde:  $1,05 \times 10^{-7}$  (Nernst, Theor. Chem.<sup>5</sup> pg. 512).

Is de beweeglijkheid der ionen in mierenzuur kleiner, dan we onderstelden, dan is de ionenconcentratie grooter.



nemende verdunning zoo weinig aangroeien, wat vooral in het oog springt, als men de geleidbaarheid van  $\text{NaCl}$  bij de verdunning 32 vergelijkt met de andere, boven aangehaalde cijfers.

De groote  $\mu$ -waarden voor  $\text{HCl}$  blijven echter op dissociatie wijzen. Bovendien is echter de berekening dezer  $\mu$ -waarden niet juist. Hier is nl., gelijk elders, de volledige correctie voor de geleidbaarheid van het oplosmiddel aangebracht. Dit is echter hier niet geoorloofd, daar de dissociatie, dus ook de geleidbaarheid, door het opgeloste  $\text{HCl}$  gedeeltelijk wordt teruggedrongen. Deze vermindering der specifieke geleidbaarheid van het oplosmiddel wordt wel bij grootere verdunning kleiner, maar heeft op de  $\mu$ -waarden toch grooter invloed wegens de vermenigvuldiging met de grootere waarde van  $v$ .

De  $\mu$ -waarden van  $\text{HCl}$  zijn dus te klein en bij groote verdunning meer dan bij kleine. (Hetzelfde geldt voor de  $\mu$ -waarden van het trichloorazijnzuur, die bij ZANNINOVICH-TESSARIN bijna nul zijn.) Aan de groote geleidbaarheid — en dus aan de electrolytische dissociatie van  $\text{H}_2\text{Cl}_2$  — valt dus niet te twifelen.

Aan dit onderzoek zouden nog interessante beschouwingen vast te knopen zijn, die echter grootendeels buiten het bestek van het hier behandelde zouden vallen en die we dus achterwege laten. Men zou b.v. nog kunnen onderzoeken, of de anionen der chloriden in mierenzuur bestaan uit ionen  $\text{Cl}'$  of  $\text{Cl}''_2$  of uit beiden, wat het waarschijnlijkst is. Alleen wijzen wij nog op de depressie door formiaten, kaliumformiaat en brucineformiaat, in mierenzuur veroorzaakt. Deze depressies zijn nl., volgens de resultaten van RAOULT, aangehaald door ZANNINOVICH-TESSARIN, normaal, hetgeen, ook bij dissociatie, te verwachten is. Interessant zou zijn een onderzoek van de geleidbaarheid dezer zouten in mierenzuur benevens een kryoskopisch onderzoek van verwante zouten b.v. acetaten, waarvan men een depressie mag verwachten, grooter dan de normale. Tot mijn spijt ben ik zelf vooreerst niet in de gelegenheid, dit onderzoek uit te voeren.

In het algemeen zien wij dus den regel bevestigd: Dissociërende stoffen, wier dissociatie het aantal vreemde bestanddeelen niet vermeerdert, hebben een normale depressie. Merkwaardig is, dat bijna alle onderzoekers <sup>1)</sup> uit deze normale depressie afleiden, dat bedoelde stoffen *niet* dissociëren, terwijl toch de analogie met het bekende verschijnsel, in de 2<sup>e</sup> paragraaf van dit hoofdstuk besproken, de verklaring der normale depressie aan de hand doet.

<sup>1)</sup> Eene uitzondering maken Goodwin en Kalmus, die voor een speciaal geval een bewijs leveren voor hunne formule. *Phys. Review* 28, 20 (1909).

Dat de dissociatie der opgeloste stof niet nul is, als zij een dissociatieproduct met het oplosmiddel gemeen heeft, blijkt onze formule (86), die we zullen beschouwen voor het geval, dat we met ideale vloeistoffen te doen hebben; we krijgen dan voor zouten wel geen uitkomsten, die quantitatief juist zijn, maar zij geven toch een goed beeld van hetgeen er geschiedt. We kunnen dan deze formule schrijven voor het geval van verdunde oplossingen:

$$\frac{x_2(2-x_1)}{(1-x_1)(x-x_2)} = k.$$

Voeren we nu, als nieuwe veranderlijken, dissociatiegraden in,  $\alpha$  voor AC,  $\beta$  voor AB. Dan is

$$\alpha = \frac{1-x_1-x}{1-x} = 1-x_1; \quad \beta = \frac{x-x_2}{x}.$$

Nu wordt onze evenwichtsvergelijking:

$$\frac{1-\beta}{\beta} \cdot \frac{1+\alpha}{\alpha} = k,$$

waaruit:

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{k}{1 + \frac{1}{\alpha}}}$$

Nu is, als AB een stof is, die op zich zelf tamelijk dissociëert,  $k$  een tamelijk kleine (in ieder geval geen zeer groote) „constante”. De hoogst mogelijke waarde van  $\alpha$  is één (bij volledig dissociërend oplosmiddel). Dan is

$$\beta = \frac{1}{1 + \frac{1}{2}k}$$

$\beta$  is dus, zelfs in dit ongunstigste geval, niet gelijk aan nul. Is  $\alpha$  kleiner, dan is de noemer der breuk kleiner en  $\beta$  derhalve grooter.

Toch bestaat er een verschil tusschen dit geval en de gevallen, waarin oplosmiddel en opgeloste stof geen dissociatieproduct gemeen hebben. Dan is bij oneindige verdunning de dissociatie van de opgeloste stof volkomen, in ons geval nadert zij bij oneindige verdunning tot de constante:

$$\frac{1}{1 + \frac{k}{1 + \frac{1}{\alpha}}}$$

Deze grootheid is eene constante, omdat in oneindige verdunning  $\alpha$  tot de waarde nadert, die zij heeft voor het zuivere oplosmiddel.



## VIJFDE HOOFDSTUK.

### DE „GEWIJZIGDE WET VAN RAOULT.” UITBREIDING DEZER WET.

#### A. Algemeen bewijs voor de gewijzigde wet van Raoult.

Boven verwezen we reeds naar dit bewijs, dat geldig is voor een willekeurige stof als oplosmiddel en willekeurige opgeloste stoffen; deze gewijzigde wet van RAOULT leert, dat de vriespuntsverlaging evenredig is met het aantal molen der „vreemde bestanddeelen”. Vreemde bestanddeelen zijn die stoffen, die in het zuivere (gesmolten) oplosmiddel niet voorkomen.

We beschouwen dan eene oplossing, bij eene temperatuur  $T$  en een zekeren constanten druk in evenwicht met de vaste stof  $A$ ; de netto-hoeveelheid  $A$ , in de vloeistof aanwezig, bedrage  $m$ , de bruto-hoeveelheid  $M$  molen. De hoeveelheden van de stoffen  $A_1, A_2$  enz.,<sup>1)</sup> die uit den component  $A$  *alleen* ontstaan, en die dus, bij evenwicht, ook aanwezig zijn in den zuiveren smelt van  $A$ , bedragen resp.  $m_1, m_2$  enz. molen. De vreemde bestanddeelen (dus de andere componenten en alles, wat daaruit door verschillende reacties tusschen deze componenten onderling en met de stoffen  $A, A_1$  enz. ontstaat) stellen we voor door de letters  $X, Y$  enz.; de netto-hoeveelheden dezer bestanddeelen zijn  $x, y$  enz. molen. De resp. moleculaire potentialen stellen we voor:

$$\mu_0 \text{ (voor den comp. } A), \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_x, \mu_y \dots$$

Zoeken we nu eerst een overzicht der evenwichtsvergelijkingen; daartoe beschouwen we de reacties tusschen de stoffen, die uit  $A$  alleen ontstaan.

Deze reacties kunnen we voorstellen door de volgende reactieformules:

$$\left. \begin{aligned} n_\alpha A + n_{1\alpha} A_1 + n_{2\alpha} A_2 + \dots &= 0 \\ n_\beta A + n_{1\beta} A_1 + n_{2\beta} A_2 + \dots &= 0 \\ \dots & \\ n_\lambda A + n_{1\lambda} A_1 + n_{2\lambda} A_2 + \dots &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (93)$$

<sup>1)</sup> Een voorbeeld moge dit toelichten. De vaste stof  $A$  zij  $NaAc \cdot 3H_2O$ . ( $Ac$  = azijnzuurrest), dan zijn in den smelt behalve  $A$  nog  $NaAc = A_1, H_2O = A_2, Na^+ = A_3, Ac^- = A_4, H^+ = A_5, OH^- = A_6$ , en nog andere stoffen.

We zullen onderstellen, dat we  $l$  onderling onafhankelijke reactievergelijkingen (93) hebben. In het algemeen zullen verschillende der coëfficiënten  $n$  gelijk zijn aan nul; de stoffen, die bij een reactie verdwijnen, hebben een positieve  $n$ , de andere een negatieve.

Voor de reacties, waaraan de vreemde stoffen deel nemen, behoeven we geen formules op te stellen, daar we deze, gelijk blijken zal, niet noodig hebben.

De evenwichtsvergelijkingen, die aan bovengenoemde reacties (93) correspondeeren, zijn gemakkelijk op te schrijven. Zij zijn:

$$\left. \begin{aligned} n_{\alpha} \mu_0 + n_{1\alpha} \mu_1 + n_{2\alpha} \mu_2 + \dots &= 0 \\ n_{\beta} \mu_0 + n_{1\beta} \mu_1 + n_{2\beta} \mu_2 + \dots &= 0 \\ \dots & \\ n_{\lambda} \mu_0 + n_{1\lambda} \mu_1 + n_{2\lambda} \mu_2 + \dots &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (94)$$

Voor het evenwicht:

vast  $A \rightleftharpoons$  oplossing

hebben we:

$$\mu_0 - \zeta = 0, \quad (95)$$

als  $\zeta$  voorstelt den thermodynamischen potentiaal van één mol vast  $A$ . Ter berekening der temperatuurverhoging  $dT$ , die we moeten aanbrengen, om dit evenwicht in stand te houden, als de hoeveelheid der opgeloste stoffen oneindig weinig toeneemt (waardoor tevens de hoeveelheden  $A$ ,  $A_1$  enz. oneindig weinig veranderen) moeten we onze evenwichtsvergelijkingen (94) en (95) differentiëren. Het resultaat kunnen we schrijven:

$$\left. \begin{aligned} a_0 dm + a_1 dm_1 + \dots + a_x dx + a_y dy + \dots &= -\frac{Q_a}{T} dT \\ b_0 dm + b_1 dm_1 + \dots + b_x dx + b_y dy + \dots &= -\frac{Q_b}{T} dT \\ \dots & \\ l_0 dm + l_1 dm_1 + \dots + l_x dx + l_y dy + \dots &= -\frac{Q_l}{T} dT \\ \mu_{00} dm + \mu_{01} dm_1 + \dots + \mu_{0x} dx + \mu_{0y} dy + \dots &= \frac{Q}{T} dT \end{aligned} \right\} \quad (96)$$

(De differentiaalvergelijkingen, die we afleiden uit de evenwichtsvergelijkingen van die reacties, waaraan vreemde bestanddeelen deelnemen, hebben we voor onze rekening niet noodig.)<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Hieruit volgt, dat we zelfs niet behoeven aan te nemen, dat de opgeloste stoffen onderling in evenwicht zijn. Hieruit blijkt te meer, dat de dissociatiegraad van zouten, gelijk we die in het vorige hoofdstuk beschouwden, wier dissociatie het aantal vreemde stoffen niet vermeerdert, geen invloed heeft op het vriespunt.



Hierin hebben we gesteld:

$$a_0 = \frac{\partial}{\partial m} (n_{2\alpha} \mu_0 + n_{1\alpha} \mu_1 + n_{2\alpha} \mu_2 + \dots).$$

Voor de overeenkomstige partiële differentiaalquotienten gelden de overeenkomstige symbolen.

Verder:

$$\frac{Q_a}{T} = \frac{\partial}{\partial T} (n_{2\alpha} \mu_0 + n_{1\alpha} \mu_1 + n_{2\alpha} \mu_2 + \dots).$$

of

$$\frac{Q_a}{T} = - \left( n_{2\alpha} \frac{\partial H}{\partial m} + n_{1\alpha} \frac{\partial H}{\partial m_1} + n_{2\alpha} \frac{\partial H}{\partial m_2} + \dots \right).$$

De fysieke beteekenis dezer grootheid is gemakkelijk te achterhalen; denken we ons de eerste reactie (terwijl de vloeistof in evenwicht is) oneindig weinig voortgaande in die richting, dat stoffen met positieve  $n$  verdwijnen, met negatieve  $n$  ontstaan, en wel zóóver voortgaande, dat er  $dn$  „reactie-aequivalenten” (d.i.  $n_{2\alpha} dn$  mol  $A$ ,  $n_{1\alpha} dn$  mol  $A_1$  enz.) verdwijnen resp. ontstaan; de entropietoename bij deze reactie is:

$$dH = \sum \frac{\partial H}{\partial m} dm,$$

welke sommatie uit te strekken is over al de aan de reactie deelnemende stoffen. Nu is blijkbaar:

$$dm = - n_{2\alpha} dn$$

$$dm_1 = - n_{1\alpha} dn$$

$$dm_2 = - n_{2\alpha} dn$$

$$\dots$$

zoodat we vinden

$$dH = \frac{Q_a}{T} dn.$$

In het eerste deel zagen we, dat, als de vloeistof in evenwicht is, deze entropietoename gelijk is aan de voor de variatie benodigde warmte, gedeeld door de temperatuur.  $Q_a dn$  is dus de hoeveelheid warmte, die we moeten toevoeren, als  $dn$  reactie-aequivalenten reageeren in de aangegeven richting;  $Q_a$  is dus de warmte, die we moeten toevoeren, als één reactie-aequivalent reageert in een oneindig groote hoeveelheid vloeistof. Wij kunnen  $Q_a$  noemen de „differentiële aequivalente reactiewarmte” van de eerste reactie.

De beteekenis der symbolen  $Q_b$  enz. is nu zonder meer duidelijk.  $Q$  is de partiële differentieële moleculaire oploswarmte van  $A$ .

We beschouwen nu de differentiaalvergelijkingen (96) voor het geval, dat de hoeveelheden der vreemde bestanddeelen oneindig klein zijn. In dat geval bestaat er een merkwaardige betrekking tusschen de





$m_1, \dots$  en  $M$  door (97) gegeven is, veroorloven ons nu, de betrekkingen tusschen de coëfficiënten onzer differentiaalvergelijkingen, waarvan we boven spraken, op te schrijven. De vergelijkingen (97) gelden nl. ook, op oneindig weinig na, voor het geval, dat er een oneindig kleine hoeveelheid vreemde bestanddeelen in de oplossing aanwezig is, dus voor de oplossing, waarvoor onze differentiaalvergelijkingen gelden. Nemen we nu een willekeurigen nettocomponent, wiens hoeveelheid  $m_p$  en wiens moleculaire potentiaal  $\mu_p$  is. Daar  $\mu_p$  een homogene functie is van den graad 0 in de veranderlijken  $m, m_1, \dots, x, y, \dots$ , hebben we de identiteit:

$$m\mu_{0p} + m_1\mu_{1p} + \dots + x\mu_{xp} + y\mu_{yp} + \dots = 0. \tag{98}$$

Nu hebben we twee gevallen te onderscheiden:

is  $m_p$  de hoeveelheid van een der stoffen, die in den zuiveren smelt van  $A$  voorkomen, dan zijn alle termen in (98) te beginnen met  $x\mu_{xp}$  oneindig klein; dan hebben we dus de identiteit:

$$m\mu_{0p} + m_1\mu_{1p} + \dots = 0. \tag{98a}$$

Is  $m\mu_p$  één grootheden  $x, y, \dots$ , dan zijn dezelfde termen oneindig klein op één na (nl.  $m_p \mu_{pp}$ ), die gelijk is aan  $RT$ ; dan geldt dus de identiteit

$$m\mu_{0p} + m_1\mu_{1p} + \dots + RT = 0. \tag{98b}$$

Substitueeren we hierin de waarden van  $m, m_1$  enz., die de vergelijkingen (97) geven, dan wordt het eerste lid der identiteit:

$$\begin{aligned} M\mu_{0p} - \alpha(n_\alpha\mu_{0p} + n_{1\alpha}\mu_{1p} + n_{2\alpha}\mu_{2p} + \dots) \\ - \beta(n_\beta\mu_{0p} + n_{1\beta}\mu_{1p} + n_{2\beta}\mu_{2p} + \dots) \\ - \dots \\ - \lambda(n_\lambda\mu_{0p} + n_{1\lambda}\mu_{1p} + n_{2\lambda}\mu_{2p} + \dots) \end{aligned}$$

al of niet vermeerderd met  $RT$ . Letten we op de boven gedefiniëerde beteekenis van de coëfficiënten onzer differentialen nl.  $a_0, a_1, b_0, b_1$ , enz., dan kunnen we schrijven:

$$M\mu_{0p} - \alpha a_p - \beta b_p \dots - \lambda l_p = 0 \tag{99a}$$

voor de componenten  $A, A_1$  enz. en

$$M\mu_{0p} - \alpha a_p - \beta b_p \dots - \lambda l_p + RT = 0 \tag{99b}$$

De gedaante dezer betrekkingen is gemakkelijk te overzien; we krijgen b.v. de eerste door de eerste  $l + 1$  vergelijkingen (97) te beschouwen; de determinant van dit stelsel, gelijk nul gesteld, geeft de eerste dezer betrekkingen; vervangen we dan b.v. de eerste vergelijking (97) door de  $(l + 2)^e$ , dan geeft dit stelsel weer een betrekking en zoo gaan we voort. Uit de beschouwing dezer determinanten blijkt onmiddellijk: al deze betrekkingen zijn lineaire vergelijkingen tusschen de grootheden  $m$ , (waarbij  $M$  gegeven is); minstens ééne dezer vergelijkingen (in casu de eerste) is niet homogeen. En dergelijke betrekkingen, die ook buiten het evenwicht geldig zijn, vonden we boven in alle analoge gevallen en zullen we nog meer ontmoeten.

voor de vreemde bestanddeelen. Dit zijn de betrekkingen, waarop we boven doelden.

Keeren we nu terug tot onze differentiaalvergelijkingen (96). Vermenigvuldigen we de eerste met  $-z$ , de tweede met  $-\beta \dots$ , de  $l^{\text{de}}$  met  $-\lambda$ , de laatste met  $M$  en sommeeren, dan blijkt:

de coëfficiënten der differentialen  $dm$ ,  $dm_1$  enz. zijn in de som alle gelijk nul; de coëfficiënten der differentialen  $dx$ ,  $dy$  enz. zijn in de som alle gelijk  $-RT$ , zoodat het resultaat der sommatie is:

$$-RT(dx + dy + \dots) = (zQ_a + \beta Q_b \dots + \lambda Q_l + MQ) \frac{dT}{T}. \quad (100)$$

Om de beteekenis van den coëfficiënt van  $\frac{dT}{T}$  te bepalen, denken

we ons het volgende proces. Een hoeveelheid  $M$  vast  $A$  bij de smelttemperatuur  $T$  lost op in eene oneindig groote hoeveelheid gesmolten  $A$ , die in inwendig evenwicht is; de benoodigde warmte is  $MQ$ ; dan begint deze hoeveelheid  $M$  te reageeren volgens de reactievergelijkingen (93) en wel tot er volgens de eerste vergelijking  $z$  reactie-aequivalenten gereageerd hebben, volgens de 2<sup>e</sup>  $\beta \dots$ , volgens de laatste  $\lambda$ ; de reacties gaan in die richting, dat stoffen met positieve  $n$  verdwijnen; de benoodigde warmte is:

$$zQ_z + \beta Q_\beta \dots + \lambda Q_\lambda.$$

Na dit proces is, volgens onze bepaling der reactiegraden  $z \dots \lambda$ , de samenstelling van de hoeveelheid  $M$  dezelfde als die van de oorspronkelijke vloeistof in evenwicht.

Tot denzelfden eindtoestand komen we langs dezen weg: we laten de hoeveelheid  $M$  smelten, dan in de gesmolten stof dezelfde reacties zich afspelen, en voegen de aldus verkregen vloeistof bij de oneindig groote massa, die we reeds hadden. Daar deze laatste menging geen warmte eischt, is de benoodigde warmtehoeveelheid gelijk aan de totale moleculaire smeltwarmte van  $M$  mol  $A$ :  $MW$ .

De eindtoestand is nu dezelfde, als na het eerste proces; daar de volumeverandering in beide processen dezelfde is en de druk steeds constant, is ook de arbeid dezelfde, dus volgens de wet van HESS ook het warmteëffect. We hebben dus:

$$zQ_z + \beta Q_\beta \dots + \lambda Q_\lambda + MQ = MW.$$

Bedenken we nog, dat we de  $T$  verandering rekenen vanaf het smeltpunt van  $A$ , zoodat:

$$dx = x; \quad dy = y \text{ enz.},$$



en stellen we, gelijk in het vorige hoofdstuk, de bruto-hoeveelheid  $M$  gelijk één, dan krijgen we:

$$-dT = \frac{RT^2}{W} (x + y + \dots), \quad 1)$$

En dit is de gewijzigde wet van RAOULT voor een willekeurig gecompliceerd geval; altijd dus werken alleen de vreemde bestanddeelen vriespunt-verlagend.

### B. Uitbreiding van het voorgaande. Verlaging van een $(n+1)$ -fasen-punt in een $n$ -componenten-stelsel.

Door prof. SCHREINEMAKERS<sup>2)</sup> is bewezen, dat de wet van RAOULT slechts een bijzonder geval is van een veel algemeener wet, die ik aldus

<sup>1)</sup> Bij de afleiding van verg. (100) kan de lezer zich licht het volgende bezwaar denken. De verg. (97) gelden tot op oneindig weinig na; eveneens de verg. (98a), (98b), (99a), (99b). Zijn de verwaarloosde grootheden niet van dien aard, dat zij in het eerste lid van (100) niet meer verwaarloosd mogen worden? Dat dit niet het geval is, blijkt uit den volgenden, slechts kort aangegeven, gedachtengang.

Voor de oplossing in kwestie (met oneindig kleine hoeveelheden opgeloste stoffen) moeten de reacties tusschen de stoffen  $A, A_1$  enz., om tot de evenwichtssamenstelling te komen, oneindig weinig verder voortschrijden of teruggaan. Stel dat nu de reactiegraden  $\alpha', \beta', \dots$  zijn; deze verschillen oneindig weinig van  $\alpha, \beta, \dots$ . Verder wordt de hoeveelheid dezer stoffen nog verminderd met de massa's, die reageeren met de toegevoegde stoffen, vermeerderd met de oneindig kleine hoeveelheden, die we mogelijk met de „opgeloste stoffen” toevoegen. De totale, door deze vermeerdering en vermindering veroorzaakte, aangroeiing der stoffen  $A, A_1, \dots$  zij  $d, d_1, \dots$ ; dan zijn blijkbaar deze grootheden oneindig klein, maar niet van lagere orde, dan de hoeveelheid van minstens ééne der „vreemde stoffen”, indien we dit (wat we onderstellen) niet zelf willen, door een groote hoeveelheid van een-der stoffen  $A, A_1, \dots$  toe te voegen.

Om nu verg. (97) strikt te laten gelden, moeten we dus  $\alpha, \beta, \dots$  vervangen door  $\alpha', \beta', \dots$  en bij de resp. 2<sup>e</sup> leden optellen  $d, d_1, \dots$ .

Nemen we ook nog het verwaarloosde deel van (98) in rekening, dan krijgen we in (99a) en (99b), na vervanging van  $\alpha, \beta, \dots$  door  $\alpha', \beta', \dots$ , nog toe te voegen een term

$$d\mu_{0p} + d_1\mu_{1p} + \dots + x\mu_{xp} + \dots \quad (100a)$$

en deze is oneindig klein en niet van lagere orde dan minstens ééne der grootheden  $x, \dots$

Nu vermenigvuldigen wij de verg. (96) resp. met  $-\alpha', -\beta', \dots -\lambda', M$  en sommeeren. Dan krijgen we in het eerste lid van (100), behalve den term

$$-RT(dx + dy + \dots)$$

nog elk der differentiaal, vermenigvuldigd met een factor (100a); al deze termen zijn echter van hoogere orde dan de in rekening gebrachte.

Verder verschilt de factor van  $\frac{dT}{T}$ , die nu in het tweede lid van (100) komt, oneindig weinig van  $MW$ . De gebezigde verwaarloozingen waren dus geoorloofd.

<sup>2)</sup> Heterog. Gleichg. III, 1, bl. 281 vg.; bl. 291.

zou willen formuleeren: Heeft men bij een  $n$ -componenten-stelsel een invariant ( $P$ ) systeem, bestaande uit één vloeibare fase en  $n$  vaste fasen (van constante samenstelling), dan wordt de temperatuur van dit stelsel door toevoeging van een nieuwen component verlaagd; de temperatuursverlaging is bij eerste benadering evenredig aan de concentratie van den nieuwen component en gegeven door de formule:

$$dT = -\frac{RT^2}{W}x_1.$$

$W$  is in deze formule de warmtehoeveelheid, noodig, om door eene fasenreactie <sup>1)</sup> de éénheid van hoeveelheid vloeistof uit de vaste fasen te doen ontstaan;  $x_1$  is de hoeveelheid van den nieuwen component, in de eenheid van hoeveelheid vloeistof aanwezig. Gemakkelijk blijkt, dat RAOULT's wet slechts een bijzonder geval van deze formule is. Immers als we met een unair systeem te doen hebben, is het invariante ( $P$ ) punt, dat we beschouwen, het smeltpunt onder constanten druk; de fasenreactie is het smelten of kristalliseeren, de warmtehoeveelheid  $W$  is de smeltwarmte en zóó komen we tot de wet van RAOULT.

De formule van prof. SCHREINEMAKERS is echter alleen afgeleid in de onderstelling, dat het systeem uit niet-reageerende componenten is opgebouwd. We zullen nu bewijzen, dat zij ook geldt voor stelsels met reageerende componenten, ook als er meerdere nieuwe componenten in oplossing zijn; het zal echter blijken, dat we hier, juist als bij RAOULT's wet, de beperking moeten maken, dat de nieuwe componenten „vreemde” bestanddeelen moeten zijn. Komen de nieuwe componenten geheel of gedeeltelijk voor in het oude stelsel, dan veroorzaken zij in 't geheel geene resp. slechts gedeeltelijk eene verlaging van het  $(n + 1)$ -fasen-punt.

Het stelsel bestaat, gelijk we reeds zeiden, in het invariante ( $P$ ) punt uit ééne vloeistof en  $n$  vaste fasen van constante samenstelling; dit punt kan zijn òf een eutectisch punt òf een overgangspunt. We zullen beide gevallen afzonderlijk behandelen.

#### a. Het $(n + 1)$ -fasen-punt is een eutectisch punt.

In dit geval ontstaat de vloeistof door samensmelten der  $n$  vaste stoffen, die we  $A, B, C, \dots$  <sup>2)</sup> zullen noemen, in geheel bepaalde verhoudingen.

De stoffen  $A, B, C \dots$  reageeren dan verder ieder op zich zelf en onderling en er kunnen een reeks van andere nettocomponenten naast  $A, B, C$  enz. ontstaan. Deze stoffen zullen we noemen  $P_1, P_2$  enz. In den evenwichtstoestand zijn dan aanwezig

<sup>1)</sup> Eene fasenreactie is eene heterogene reactie, waarbij alleen de hoeveelheid, niet de samenstelling der reageerende fasen verandert.

<sup>2)</sup> Deze notatie houdt niet in, dat de stoffen  $A, B, C$  enz. niets met elkaar te maken hebben; we onderstellen alleen, dat we inderdaad een  $n$ -componenten-stelsel hebben.



de stoffen	$A, B, C \dots P_1 P_2 \dots$
met de netto-hoeveelheden	$m_a m_b m_c \dots m_1 m_2 \dots$
en de mol. potentialen	$\mu_a \mu_b \mu_c \dots \mu_1 \mu_2 \dots$

De reacties, waardoor dit mengsel ontstaat, kunnen we schrijven:

$$\left. \begin{aligned} r_\alpha A + s_\alpha B + t_\alpha C + \dots + n_{1\alpha} P_1 + n_{2\alpha} P_2 + \dots &= 0 \\ r_\beta A + s_\beta B + t_\beta C + \dots + n_{1\beta} P_1 + n_{2\beta} P_2 + \dots &= 0 \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (101)$$

We zullen onderstellen dat we  $l$  onafhankelijke reacties (101) hebben. Verschillende coëfficiënten  $r, s, t, n \dots$  kunnen weer nul zijn; de stoffen, die bij eene reactie verdwijnen, hebben een positieven, de andere een negatieven coëfficiënt.

Voegen we nu aan de eutectische vloeistof nieuwe componenten toe, dan blijven bovenstaande reacties bestaan; daarnaast echter reageeren de nieuwe componenten onderling en met de stoffen der eutectische vloeistof; deze reacties behoeven we echter niet te formuleeren. Wat er aldus in de oplossing wordt gebracht en nog niet in de eutectische vloeistof aanwezig was, zullen we weer „vreemde” bestanddeelen noemen; deze stellen we voor:  $X, Y$  enz.; de hoeveelheden zijn resp.:  $x, y$  enz. mol., de moleculaire potentialen:  $\mu_x, \mu_y$  enz.

Aan de reacties (101) correspondeeren de evenwichtsvergelijkingen:

$$\left. \begin{aligned} r_\alpha \mu_a + s_\alpha \mu_b + t_\alpha \mu_c \dots + n_{1\alpha} \mu_1 + n_{2\alpha} \mu_2 + \dots &= 0 \\ r_\beta \mu_a + s_\beta \mu_b + t_\beta \mu_c + \dots + n_{1\beta} \mu_1 + n_{2\beta} \mu_2 + \dots &= 0 \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (102)$$

Voor de heterogene evenwichten hebben we:

$$\left. \begin{aligned} \mu_a - \zeta_a &= 0 \\ \mu_b - \zeta_b &= 0 \\ \mu_c - \zeta_c &= 0 \\ \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (103)$$

Het aantal vergelijkingen (102) is  $l$ , het aantal vergelijkingen (103)  $n$ . Differentiëren we weer deze vergelijkingen. We kunnen de resulterende differentiaalvergelijkingen schrijven:

$$\left. \begin{aligned} \sum a_p dm_p &= -\frac{Q_\alpha}{T} dT; & \sum b_p dm_p &= -\frac{Q_\beta}{T} dT; \\ \dots &\dots & \dots &\dots \\ \sum \mu_{ap} dm_p &= \frac{Q_a^*}{T} dT; & \sum \mu_{bp} dm_p &= \frac{Q_b}{T} dT; \\ \dots &\dots & \dots &\dots \end{aligned} \right\} \quad (104)$$

De sommaties strekken zich uit over alle nettocomponenten. We hebben gesteld:

$$\frac{\partial}{\partial m_p} (r_z \mu_a + s_z \mu_b + t_z \mu_c + \dots + n_{1z} \mu_1 + n_{2z} \mu_2 + \dots) = a_p.$$

Analoge notaties voerden we in voor analoge partiële differentiaalquotienten. De symbolen  $Q_z \dots$  stellen voor de resp. differentieële reactiewarmten, de symbolen  $Q_a$  enz. de partiële differentieële moleculaire oploswarmten, wat we na het voorafgaande wel niet meer behoeven uit te werken. Tusschen de coëfficiënten van eenzelfde differentiaal bestaat weer, als de hoeveelheden der vreemde bestanddeelen oneindig klein zijn, een merkwaardige betrekking.

Om deze af te leiden beschouwen we weer de zuivere eutectische vloeistof. Deze ontstaat aldus:  $M_a$  mol A,  $M_b$  mol B,  $M_c$  mol C enz. smelten samen; dan beginnen de reacties (101) en gaan door tot het inwendige evenwicht zich ingesteld heeft. Volgens de eerste reactie hebben zich dan omgezet  $\alpha$  aequivalenten, volgens de tweede  $\beta$  enz. De vloeistof heeft dan de samenstelling:  $m_a$  mol A,  $m_b$  mol B,  $m_c$  mol C...  $m_1$  mol  $P_1$ ,  $m_2$  mol  $P_2$  enz. We hebben dus:

$$\left. \begin{aligned} m_a &= M_a - \alpha r_z - \beta r_\beta \dots\dots \\ m_b &= M_b - \alpha s_z - \beta s_\beta \dots\dots \\ m_c &= M_c - \alpha t_z - \beta t_\beta \dots\dots \\ &\dots\dots\dots \\ m_1 &= -\alpha n_{1z} - \beta n_{1\beta} \dots\dots \\ m_2 &= -\alpha n_{2z} - \beta n_{2\beta} \dots\dots \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\} \quad (105)^1$$

Deze vergelijkingen gelden weer op oneindig weinig na voor het geval, dat er oneindig kleine hoeveelheden nieuwe componenten aan de eutectische vloeistof worden toegevoegd. Zij weer  $\mu_p$  de moleculaire potentiaal van een willekeurigen component. Daar deze functie homogeen is en van den 0<sup>en</sup> graad in  $m_a \dots, m_1 \dots, x, y \dots$ , hebben we de identiteit:

$$m_a \mu_{ap} + m_b \mu_{bp} + m_c \mu_{cp} + \dots + m_1 \mu_{1p} + \dots + x \mu_{xp} + \dots = 0. \quad (106)$$

Is  $m_p$  de hoeveelheid van een der stoffen, die in de zuivere eutectische vloeistof voorkomen, dan zijn alle termen, te beginnen met  $x \mu_{xp}$  oneindig klein; we hebben dan:

$$m_a \mu_{ap} + m_b \mu_{bp} + m_c \mu_{cp} + \dots + m_1 \mu_{1p} + m_2 \mu_{2p} + \dots = 0. \quad (106a)$$

<sup>1)</sup> Op analoge wijze, als op pg. 90 geschiedde, kunnen we hieruit  $n + k$  lineaire betrekkingen afleiden tusschen de grootheden  $m$ , als het aantal nettocomponenten  $n + k + l$  bedraagt.



Is  $m_p$  de hoeveelheid van een der vreemde bestanddeelen, dan zijn dezelfde termen oneindig klein op één na ( $m_p \mu_{pp}$ ), die gelijk is aan  $RT$ ; dan hebben we dus:

$$m_a \mu_{ap} + m_b \mu_{bp} + m_c \mu_{cp} + \dots + m_1 \mu_{1p} + \dots RT = 0. \quad (106b)$$

Substitueeren we hierin de waarden van  $m_a \dots, m_1 \dots$ , die de vergelijkingen (105) geven, dan krijgen we voor het eerste lid onzer identiteiten:

$$\begin{aligned} M_a \mu_{ap} + M_b \mu_{bp} + M_c \mu_{cp} + \dots \\ - \alpha (r_\alpha \mu_{ap} + s_\alpha \mu_{bp} + \dots + n_{1\alpha} \mu_{1p} + n_{2\alpha} \mu_{2p} + \dots) \\ - \beta (r_\beta \mu_{ap} + s_\beta \mu_{bp} + \dots + n_{1\beta} \mu_{1p} + n_{2\beta} \mu_{2p} + \dots) \\ - \dots \end{aligned}$$

al of niet vermeerderd met  $RT$ .

Letten we op de beteekenis, die in de differentiaalvergelijkingen (104) gegeven is aan de symbolen  $a_p, b_p$  enz. dan kunnen we schrijven:

$$M_a \mu_{ap} + M_b \mu_{bp} + \dots - \alpha a_p - \beta b_p - \dots = 0, \quad (107a)$$

als de index  $p$  wijst op een stof uit de eutectische vloeistof, en

$$M_a \mu_{ap} + M_b \mu_{bp} + \dots - \alpha a_p - \beta b_p - \dots + RT = 0, \quad (107b)$$

als de index  $p$  wijst op een vreemd bestanddeel.

We vermenigvuldigen nu de eerste der differentiaalvergelijkingen (104) met  $-\alpha$ , de 2<sup>e</sup> met  $-\beta$  enz., de  $(l+1)^e$  met  $M_a$ , de volgende met  $M_b$  enz. en sommeeren; in de som zijn 0 de coëfficiënten van alle differentiaal der stoffen uit de eutectische vloeistof; de coëfficiënten der differentiaal der vreemde bestanddeelen zijn alle  $= -RT$ . We hebben dus:

$$-RT(dx + dy + \dots) = (M_a Q_a + M_b Q_b + \dots + \alpha Q_\alpha + \dots) \frac{dT}{T}. \quad ^1)$$

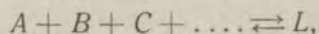
De physische beteekenis van den coëfficiënt van  $\frac{dT}{T}$  is gemakkelijk te achterhalen; een analoge beschouwing als de boven ontwikkelde leert, dat deze factor voorstelt: de warmte, die we moeten toevoeren om uit de  $n$  vaste fasen de hoeveelheid vloeistof te vormen, waarin  $dx, dy$  enz. molen vreemde bestanddeelen zijn opgelost; nemen we als éénheid van hoeveelheid een brutomol, stellen we de hiervoor benodigde warmte voor door  $W$  en rekenen we de temperatuur van af het eutectische punt, waardoor  $dx = x, dy = y$  enz., dan kunnen we schrijven:

$$-dT = \frac{RT^2}{W} (x + y + \dots).$$

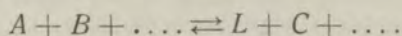
<sup>1)</sup> Hier blijkt op analoge wijze als boven (pag. 93 noot) dat we de verwaarloosde grootheden inderdaad niet in rekening behoeven te brengen.

**b. Het  $(n + 1)$ -fasen-punt is een overgangspunt.**

Bij het eutectische punt kunnen we de fasenreactie voorstellen:



als  $L$  de vloeistof voorstelt. Bij het overgangspunt kunnen we de fasenreactie formuleeren:



Hier ontstaan één of meer vaste stoffen naast de vloeistof. Welke verandering brengt dit in den boven gevolgden gedachtengang?

De reactieformules (101) blijven onveranderd; want in de oplossing  $L$  zijn al de stoffen aanwezig, die als vaste fasen aan het evenwicht deelnemen, en deze stoffen geven aanleiding tot de in (101) geformuleerde reacties. De evenwichtsvergelijkingen (102) en (103) evenals de differentiaalvergelijkingen (104) blijven dus ook onveranderd.

Eene verandering behoeven we alleen aan te brengen in de vergelijkingen (105), die de netto-hoeveelheden uitdrukken in functie der reactiegraden en der grootheden  $M$  en wel in de vergelijkingen, waardoor de netto-hoeveelheden der *uitkristalliseerende* stoffen  $C$  enz. gegeven zijn. Immers hier ontstaat de hoeveelheid vloeistof, die we beschouwen, uit  $M_a$  hoeveelheden  $A$ ,  $M_b$  hoeveelheden  $B$  enz.; deze reageeren onderling en bij deze reacties slaan  $M_c$  hoeveelheden  $C$  enz. neer. De netto-hoeveelheid  $C$  in oplossing zal dus bij het evenwicht bedragen:

$$m_c = -M_c - \alpha t_x - \beta t_\beta \dots$$

Voor uitkristalliseerende stoffen moeten we dus de hoeveelheid  $M$  negatief nemen.

Nu krijgen we in plaats van (107a)

$$M_a \mu_{ap} + M_b \mu_{bp} - M_c \mu_{cp} \dots - \alpha a_p - \beta b_p \dots = 0,$$

van (107b)

$$M_a \mu_{ap} + M_b \mu_{bp} - M_c \mu_{cp} \dots - \alpha a_p - \beta b_p \dots + RT = 0.$$

Het resultaat wordt nu:

$$-RT(x + y + \dots) = (M_a Q_a + M_b Q_b - M_c Q_c + \dots + \alpha Q_x + \dots) \frac{dT}{T}.$$

Een analoge beschouwing als de boven ontwikkelde leert, dat de coëfficiënt van  $\frac{dT}{T}$  voorstelt: de warmte, die we moeten toevoeren om uit  $A$ ,  $B$ , enz. de hoeveelheid vloeistof te laten ontstaan, waarin  $x$ ,  $y$  enz. mol vreemde stof opgelost zijn. Nemen we zooveel vloeistof, dat de grootheid:

$$M_a + M_b + \dots - M_c - \dots = 1$$



en is de benoodigde warmte  $W$ , dan hebben we:

$$-dT = \frac{RT^2}{W} (x + y + \dots).$$

We kunnen in dit geval naar analogie van het vorige (waar  $M_a + M_b + M_c + \dots = 1$ ) spreken van eene bruto-eenheid vloeistof, maar dit heeft iets gekunstelds, omdat de bruto-samenstelling der vloeistof niet kan worden uitgedrukt in de hoeveelheden  $A, B, C$  enz., zonder eenige van deze (nl.  $M_c$  enz.) negatief te nemen. Natuurlijker is het daarom, als bruto-eenheid te nemen de hoeveelheid vloeistof, die ontstaat uit eene bruto-eenheid der stoffen, die bij het ontstaan der vloeistof *verdwijnen*, zoodat:

$$M_a + M_b + \dots = 1.$$

Is de benoodigde warmte voor het ontstaan der vloeistof  $W'$ , dan is onze formule:

$$-dT = \frac{RT^2}{W'} (x + y + \dots).$$

Natuurlijk zijn de hoeveelheden  $x, y, \dots$  andere dan in onze eerste formule.

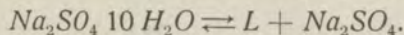
In ieder geval stelt de grootheid  $W$  in het tweede lid voor: de hoeveelheid warmte, noodig, om door eene fasenreactie die hoeveelheid vloeistof te laten ontstaan, waarin  $x + y +$  enz. mol vreemde bestanddeelen zijn opgelost.

### C. Experimenteele gegevens.

De experimenteele gegevens, die de theorie van § A van dit hoofdstuk bevestigen, hebben we in het vorige hoofdstuk reeds behandeld. Voor de theorie van § B zijn de gegevens zeer schaarsch. We hebben:

#### 1. Onderzoek van LÖWENHERZ.<sup>1)</sup>

LÖWENHERZ onderzocht een voorbeeld van het tweede der boven behandelde gevallen, waar we met een overgangspunt te doen hebben, nl.:



LÖWENHERZ berekent uit zijne proeven als constante  $K$ , de depressie der overgangstemperatuur, veroorzaakt door één mol opgeloste stof in eene hoeveelheid vloeistof, die ontstaat door „smelten” van 100 gr.  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ . De „smeltwarmte” van  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  is volgens

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 18, 70.

COHEN <sup>1)</sup> per mol 16509 cal. Hieruit berekenen we voor de theoretische normale depressie (door één mol, opgelost in de vloeistof, die ontstaat uit 100 gr.  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ):

$$K = -dT = \frac{2T^2}{W} = \frac{2(273 + 32,5)^2}{100 \cdot \frac{16509}{322}} = 36,4.$$

Ziehier nu de resultaten van LÖWENHERZ; voor iedere opgeloste stof werden drie proeven gedaan met telkens stijgende concentratie:

Opgeloste stof.	$K$
Ureum $CON_2H_4$	32,1
	32,0
	32,4
Glycocol $C_2O_2H_5N$	33,2
	32,6
	32,9
Glucose $C_6H_{12}O_6$	33,3
	33,4
	32,6
Formamide $COH_3N$	32,9
	32,7
	32,3
Glycerine $C_3O_3H_8$	32,2
	32,1
	32,0

Dit zijn de niet-dissociërende stoffen, die LÖWENHERZ onderzocht. De afwijking der constante  $K$  van de berekende waarde schrijft hij ten deele toe aan de niet in de rekening gebrachte oplosbaarheidsverandering van  $Na_2SO_4$  en het hydraat.\*

LÖWENHERZ onderzocht verder de volgende electrolyten als opgeloste stoffen:

a. Natriumzouten.

Opgeloste stof.	$K$
$NaCl$	33,7
	33,2
	34,0
$Na_2CO_3$	34,3
	35,5
	36,1
$Na_2CrO_4$	31,3
	31,4
	31,0

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 14, 86.



$Na_2S_2O_3$	}	33,3
		32,7
		33,8
$Na_3PO_4$	}	37,2
		37,8
		37,8

Door de electrolytische dissociatie dezer zouten wordt het aantal vreemde stoffen niet vermeerderd; vandaar vinden we overeenkomstig de theorie ongeveer normale depressie. Eenigszins wijkt het laatste zout van de andere af. Dit is waarschijnlijk hieraan toe te schrijven. De phosphationen verbinden zich met  $H$  ionen tot  $HPO_4''$  en  $H_2PO_4'$ ; deze ionen vermeerderen het aantal vreemde bestanddeelen niet. Wel wordt het aantal  $OH$  ionen, door het wegnemen der  $H$  ionen, veel grooter. Weliswaar zijn  $OH$  ionen niet absoluut vreemde bestanddeelen, maar in den zuiveren smelt is haar aantal zóó klein, dat zij zich bij eenigszins grootere concentratie als vreemde stoffen gedragen, gelijk we dat in het vorige hoofdstuk in een analoog geval zagen.

Iets dergelijks geldt voor  $Na_2CO_3$ .

b. Sulfaten.

Opgeloste stof.	$K$
$K_2SO_4$	69,2
	68,0
	67,8
$(NH_4)_2SO_4$	69,3
	69,5
	69,4
$Li_2SO_4$	68,2
	67,6
	69,2

De dissociatie dezer stoffen, zoowel eene dissociatie tot  $K'$  en  $KSO_4'$ , als eene dissociatie tot  $2K'$  en  $SO_4''$ , verdubbelt het aantal vreemde bestanddeelen. In overeenstemming hiermee is de grootte van  $K$ , die het dubbele der normale is.

c. Andere zouten.

Opgeloste stof.	$K$
$KCl$	67,0
	66,6
	67,1
$KNO_3$	64,6
	64,1
	63,9
$K_2CrO_4$	99,2
	97,3
	99,7
$K_2CO_3$	101,9
	103,2
	102,4

De dissociatie der twee eerste zouten verdubbelt het aantal vreemde bestanddeelen; de (totale) dissociatie der laatste twee verdrievoudigt het. In overeenstemming hiermede is de grootte van  $K$ . Dat het laatste zout een iets grootere  $K$  heeft, is misschien weer toe te schrijven aan de hydrolytische dissociatie, juist als bij  $Na_3PO_4$ .

LÖWENHERZ <sup>1)</sup> geeft ook eene theoretische afleiding der formule van VAN 'T HOFF voor dit geval; deze afleiding is echter niet geldig voor stelsels met reageerende componenten.

2. *Andere onderzoekingen.* Eenige gegevens voor de „smeltpuntsverlaging” van glauberzout zouden nog te halen zijn uit KOPPEL'S <sup>2)</sup> onderzoekingen; daar echter de concentratie geïnterpoleerd moet worden van die oplossingen, die in aanmerking komen, zie ik van het weergeven dezer resultaten af.

Gegevens tot toetsing der formule, die de verlaging van het eutectisch punt door vreemde bestanddeelen aangeeft, zijn nog schaarscher. Het boven reeds genoemde onderzoek van WOLTERS <sup>3)</sup> behandelt het ternaire stelsel  $NaCl - NaF - Na_2SO_4$ ; daar echter de reactiewarmten bij het ontstaan der binaire eutectische vloeistoffen niet bekend zijn, kan de formule hieraan niet getoetst worden. Wordt er nog een vierde component bij één paar van deze drie onderzocht, dan zouden de resultaten onderling te vergelijken zijn.

---

<sup>1)</sup> l. c. pg. 86.

<sup>2)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. **42**, 1; **52**, 385.

<sup>3)</sup> Neues Jahrb. f. Mineral. **30**, 55.



## ZESDE HOOFDSTUK.

### TERNAIRE STELSELS. ISOTHERME VAN EEN ZOUT IN WATERIGE OPLOSSING MET OVERMAAT ZUUR OF BASIS.

Een enkel probleem uit het ruime gebied der ternaire stelsels willen we behandelen: de verzadigingslijn van een zout in waterige oplossing met overmaat zuur of basis.

Op het eigenaardige verloop, dat deze isothermen kunnen hebben, als men de zure en basische oplossingen in één diagram vereenigt, wees prof. SCHREINEMAKERS<sup>1)</sup> in een onderzoek over het stelsel  $H_2O$ - $BaO$ - $Na_2O$ - $HCl$ . We vinden daar de twee isothermentakken van  $NaCl$  in zure en basische oplossingen in het ternaire stelsel  $H_2O$ - $Na_2O$ - $HCl$  voorgesteld. De twee takken hebben natuurlijk het punt, dat de zuiver waterige oplossing van  $NaCl$  voorstelt, gemeen; „die eine (Kurve) setzt sich jedoch nicht in die andere fort, sondern sie bilden, da die beiden durch diesen Punkt gelegten Tangenten nicht zusammenfallen, einen Winkel.“ Dit was ten minste het experimenteele resultaat der isothermenbepalingen.

Prof. SCHREINEMAKERS vermoedde echter, dat er slechts schijnbaar twee raaklijnen zijn; in werkelijkheid zouden de twee takken der isotherme in elkaar overgaan, zonder een hoek met elkaar te vormen en dus overal slechts ééne raaklijn hebben, ook daar, waar de isotherme van het gebied der zure oplossingen in dat der basische overgaat; immers de hoeveelheid der in de oplossing aanwezige stoffen verandert, b.v. bij het toevoegen van basis aan de zure oplossing, continu, ook op het oogenblik, dat de oplossing neutraal is. Practisch zou het echter — wegens de uiterst geringe dissociatie van  $H_2O$ , de groote dissociatie van sterke zuren en basen en de hierdoor veroorzaakte, sterke oplosbaarheidsbeïnvloeding van het zout door overmaat zuur of base — juist kunnen zijn alsof de isotherme in het punt, dat de zuiver waterige oplossing voorstelt, twee raaklijnen heeft.

Er zou dan hier weer analogie bestaan met het geval eener dissociërende binaire verbinding in wier smelt een overmaat van één der componenten aanwezig is; bij geringe dissociatie gedraagt deze component

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 68, 87.

zich spoedig als een vreemd bestanddeel en schijnt er geen continuïteit te zijn tusschen de twee deelen van het stelsel, waarin de twee componenten respectievelijk in overmaat zijn. Zoo zou ook tusschen de gebieden der zure en basische oplossingen de continuïteit schijnbaar verbroken zijn.

Dat dit inderdaad het geval is, zullen we met behulp der  $Z$ -functie bewijzen. Vooraf een woord over:

### A. De graphische voorstelling.

Hebben we alleen te doen met zouten, wier zuur en base beiden anhydriden hebben, dan brengt de graphische voorstelling geen moeilijkheid met zich; kiezen we als brutocomponenten  $H_2O$ , het zuur-anhydride en het basisch oxyde, dan kunnen we alle voorkomende fasen uit deze componenten opbouwen en een gewone voorstelling in een driehoek is voor dit stelsel aangewezen. Anders wordt het, als het zuur geen anhydride heeft, gelijk b.v.  $HCl$ . Kiezen we nu als brutocomponenten b.v.  $H_2O$ ,  $H_2Cl_2$  en  $MeO$ , dan vallen punten, die fasen voorstellen met meer dan  $\frac{1}{2}$  mol  $MeCl_2$  buiten den driehoek, wiens hoekpunten de zuivere componenten voorstellen. Men kan echter alle fasen voorstellen in een driehoekenpaar en dan kiezen of wel twee gelijkzijdige of wel twee gelijkbeenige rechthoekige driehoeken, die de hypotenusa gemeen hebben, zoodat het geheele diagram dan een kwadraat is; deze laatste voorstelling zullen wij kiezen. Nu kan men nog verschillende lijnen in dit kwadraat als coördinaat-assen nemen; b.v. twee zijden of wel de twee diagonalen. De laatste aanname bespreken we het eerst.

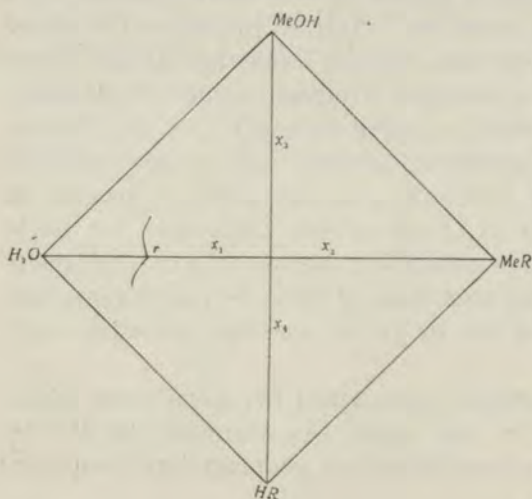


FIG. 3.

Hoe moeten we onze veranderlijken kiezen, als we, gelijk in de figuur geschied is, het positieve gedeelte der  $X$ -as kiezen in de richting van het punt, dat het zout, de positieve  $Y$ -as in de richting van het punt, dat de basis voorstelt? Stellen we de hoeveelheid der brutocomponenten:

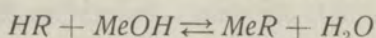
$H_2O$	$MeR$	$MeOH$	$HR$	
$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	mol.

Daar we altijd fasen beschouwen, bestaande uit één brutomol, is:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1. \quad (108)$$



Deze grootheden zijn echter ten deele onbepaald. Want bij eenzelfde bruto-samenstelling kunnen wij in de gedachte de bruto-reactie



in een van beide richtingen laten voortgaan, tot één der componenten verbruikt is. We krijgen dan voortdurend andere grootheden  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  en  $x_4$ . We kunnen deze onbepaaldheid opheffen door altijd één dezer vier grootheden gelijk nul te stellen. We stellen dus voor alle basische oplossingen:

$$x_4 = 0,$$

voor alle zure oplossingen:

$$x_3 = 0.$$

(We zouden natuurlijk ook kunnen stellen: voor alle oplossingen, die meer  $H_2O$  dan  $MeR$  bevatten:

$$x_2 = 0,$$

voor de oplossingen, die meer  $MeR$  dan  $H_2O$  bevatten:

$$x_1 = 0).$$

Stellen we nu:

$$x = x_2 - x_1 \quad (109) \quad \text{en} \quad y = x_3 - x_4, \quad (110)$$

dan krijgen we de analytische betrekkingen, die voor fig. 3 gelden als de halve diagonaal van het kwadraat de éénheid van lengte heeft.

Bij bepaalde  $x$  en  $y$  zijn de bruto-hoeveelheden geheel bepaald door (108), (109) en (110), mits we in het oog houden, dat we moeten stellen: bij positieve  $y$  is  $x_4$  gelijk nul, bij negatieve  $y$  is  $x_3$  gelijk nul.

Zoo vinden we naar behooren:

Voor het punt  $\overline{MeR}$  ( $x = 1, y = 0$ ):

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 1, \quad x_3 = 0, \quad x_4 = 0.$$

Voor het punt  $\overline{HR}$  ( $x = 0, y = -1$ ):

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = 0, \quad x_4 = 1.$$

Voor het punt  $\overline{H_2O}$  ( $x = -1, y = 0$ ):

$$x_1 = 1, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = 0, \quad x_4 = 0.$$

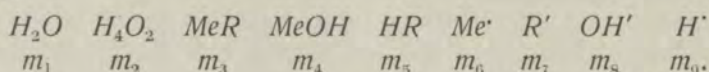
Voor het punt  $\overline{MeOH}$  ( $x = 0, y = 1$ ):

$$x_1 = 0, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = 1, \quad x_4 = 0.$$

Daar de coördinaten van een punt lineaire functies zijn van de bruto-samenstelling ( $x_1 \dots x_4$ ) van de phase, door het punt voorgesteld, hebben wij voor ons diagram ook dezen regel: als van twee fasen de resp.

hoeveelheden  $n$  en  $n'$  zich mengen tot één phase, ligt het punt dat deze phase voorstelt, op de verbindingslijn der punten, die de twee andere fasen voorstellen, op afstanden, die omgekeerd evenredig zijn met  $n$  en  $n'$  <sup>1)</sup>.

Zoeken we nu nog het verband tusschen de netto-samenstelling eener phase en haar bruto-samenstelling of de coördinaten van het figureerende punt <sup>2)</sup>; voorloopig zoeken we alleen de betrekkingen, die geldig zijn, onafhankelijk van de vraag of er in de phase inwendig evenwicht bestaat. We zullen aannemen, dat er in de phase aanwezig zijn de volgende <sup>3)</sup> moleculen (en ionen) in de aangegeven hoeveelheden in molen:



Tusschen eenige dezer grootheden bestaat eene betrekking, die we reeds aanstonds kunnen neerschrijven. Bedenken we nl. dat de positieve en negatieve ladingen in aantal onderling gelijk moeten zijn, dan zien we gemakkelijk in, dat

$$m_6 + m_9 = m_7 + m_8. \quad (111)$$

Ten einde nu de bruto-samenstelling der beschouwde phase in functie van de grootheden  $m$  uit te drukken, kunnen we ons b.v. eerst alle moleculen geheel in ionen gesplitst denken.

Dan wordt

$$\begin{array}{l} \text{de hoeveelheid } Me' : m_3 + m_4 + m_6 \\ \text{„ „ } R' : m_3 + m_5 + m_7 \\ \text{„ „ } OH' : m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 \\ \text{„ „ } H' : m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9. \end{array}$$

Nu moeten we voor basische oplossingen deze geheele hoeveelheid  $H'$  (en niets anders) in rekening brengen als bruto  $H_2O$ ; alle  $R'$  (en niets anders) als  $MeR$  en verder òf het verschil tusschen de hoeveelheden  $OH'$  en  $H'$  òf tusschen de hoeveelheden  $Me'$  en  $R'$  als bruto  $MeOH$ . We vinden dus voor basische oplossingen:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 \\ x_2 = m_3 + m_5 + m_7 \\ x_3 = m_4 - m_5 + m_8 - m_9 \\ \quad = m_4 - m_5 + m_6 - m_7 \\ x_4 = 0. \end{array} \right\} \quad (112)$$

De gelijkheid der twee uitdrukkingen voor  $x_3$  volgt uit (111).

<sup>1)</sup> Vgl. Schreinemakers. Heterog. Gleichgew. III, 1, pag. 8. Zie ook Lorentz. Abhandl. I, pag. 263.

<sup>2)</sup> Voor de beteekenis van deze uitdrukking: zie pag. 16 noot.

<sup>3)</sup> Later zullen we nog andere moleculen in rekening brengen.



Voor zure oplossingen brengen we alle  $OH'$  (en niets anders) in rekening als  $H_2O$ , alle  $Me'$  als  $MeR$ , het verschil tusschen  $H'$  en  $OH'$  of  $R'$  en  $Me'$  als  $HR$ . Voor zure oplossingen hebben we dan:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7. \end{aligned} \right\} \quad (113)$$

De gelijkheid der beide uitdrukkingen voor  $x_4$  blijkt weer uit (111). Uit (108) en (112) of (108) en (113) blijkt nog

$$m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_7 + m_8 = 1, \quad (114)$$

welke betrekking voor alle, zoo zure als basische, oplossingen geldig is.

We kunnen nu ook de betrekkingen opschrijven tusschen de netto-samenstelling en de coördinaten van het figureerende punt der phase.

We vinden nl. zoowel uit (109), (110) en (112), als uit (109) en (110) met (111) en (113):

$$x = -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_7 - m_9 \quad (115)$$

$$y = m_4 - m_5 + m_6 - m_7. \quad (116)$$

Deze formules gelden voor het heele diagram.

Beschouwen we ook nog even het tweede coördinaten-stelsel twee zijden van het kwadraat als assen).

Voor dit coördinatenstelsel kunnen we formules afleiden, die correspondeeren aan (109), (110), (115) en (116); de andere boven afgeleide formules zijn van het coördinatenstelsel onafhankelijk.

Het gemakkelijkst leiden we dit coördinatenstelsel uit het vorige af door eene verplaatsing van den oorsprong en eene draaiing om een hoek van  $45^\circ$ . Willen we het punt  $\overline{H_2O}$  tot oorsprong nemen, de lijn  $\overline{H_2O} - \overline{HR}$  tot positieve  $X$ -as, de lijn  $\overline{H_2O} - \overline{MeOH}$  tot positieve  $Y$ -as, dan moeten we den oorsprong verplaatsen naar het punt  $(-1, 0)$ , en dan onze assen draaien om een hoek van  $-45^\circ$ .

Heeft een punt in het oude coördinatenstelsel tot coördinaten  $x$  en  $y$ , in het intermediaire (vóór de draaiing)  $\xi$  en  $\eta$ , in het nieuwe  $X$  en  $Y$ , dan gelden, gelijk men gemakkelijk afleidt, deze betrekkingen:

$$x = \xi - 1, \quad y = \eta.$$

en

$$\xi = X \cos 45 + Y \sin 45$$

$$\eta = -X \sin 45 + Y \cos 45,$$

waaruit met het oog op (109) en (110) volgt:

$$X = \frac{1 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4}{\sqrt{2}}$$

$$Y = \frac{1 - x_1 + x_2 + x_3 - x_4}{\sqrt{2}}.$$

Ter controle zoeken we b.v. de coördinaten van het punt  $\overline{HR}$ ; hier is  $x_1 = x_2 = x_3 = 0$ ,  $x_4 = 1$ . We vinden dus

$$X = \sqrt{2}, \quad Y = 0.$$

Hetgeen inderdaad uitkomt, want  $X$  is hier de lengte van de zijde van het kwadraat, welks halve diagonaal gelijk is aan de eenheid. Het verdient echter de voorkeur, om, als we deze graphische voorstelling gebruiken, een kwadraat te benuttigen, welks zijde gelijk aan de eenheid is; dit kunnen we eenvoudig uitvoeren, als we de gebruikte lengte-eenheid met  $\sqrt{2}$  vermenigvuldigen of in bovenstaande formules  $X$  en  $Y$  (het aantal eenheden eener bepaalde lengte) door  $\sqrt{2}$  deelen. Dan krijgen we dus:

$$X = \frac{1}{2}(1 - x_1 + x_2 - x_3 + x_4) \quad (117)$$

$$Y = \frac{1}{2}(1 - x_1 + x_2 + x_3 - x_4). \quad (118)$$

Hieruit vinden we weer als boven voor het geheele diagram geldend:

$$X = m_2 + m_5 + m_7, \quad (119)$$

$$Y = m_3 + m_4 + m_6. \quad (120)$$

### B. Vergelijking der isotherme.

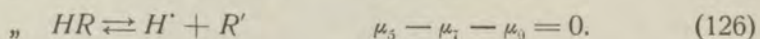
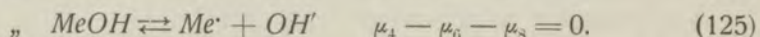
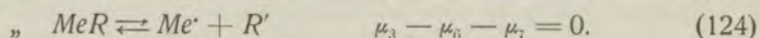
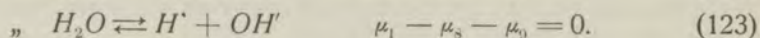
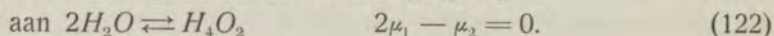
Wij bepalen ons hier tot de eerste graphische voorstelling. Ter berekening der heterogene evenwichten volgen wij de tweede der in het vierde hoofdstuk geschilderde methodes; wij blijven dus den thermodynamischen potentiaal steeds beschouwen als expliciete functie der netto-, niet der bruto-samenstelling; de netto-samenstelling wordt aangenomen als op pg. 106 aangegeven.

Eene phase is verzadigd met vast  $MeR$  als:

$$\mu_3 - \zeta = 0, \quad (121)$$

waarin  $\zeta$  de thermodynamische potentiaal is van één mol vast  $MeR$ .

In de oplossing zijn vijf onafhankelijke reacties mogelijk. Hieraan correspondeeren de volgende evenwichtsvergelijkingen:



Brengen we deze 6 vergelijkingen (121–126) in verband met (111), (114), (115) en (116), dan hebben we, bij constante  $p$  en  $T$  10 vergelijkingen met 11 veranderlijken; elimineeren we de 9 veranderlijken  $m_1 \dots m_9$ , dan resulteert er eene vergelijking

$$f(x, y) = 0,$$

de vergelijking der verzadigingskromme in het gekozen coördinatenstelsel.



Berekenen we de raaklijn aan deze kromme. Daartoe differentiëren we onze 10 vergelijkingen naar  $x$ , waarbij we bedenken, dat dit de eenige onafhankelijk veranderlijke is:

$$-\frac{dm_1}{dx} - 2\frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_9}{dx} = 1. \quad (115a)$$

$$-\frac{dy}{dx} + \frac{dm_4}{dx} - \frac{dm_5}{dx} + \frac{dm_6}{dx} - \frac{dm_7}{dx} = 0. \quad (116a)$$

$$\frac{dm_6}{dx} - \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_8}{dx} + \frac{dm_9}{dx} = 0. \quad (111a)$$

$$\frac{dm_1}{dx} + 2\frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_4}{dx} + \frac{dm_5}{dx} + \frac{dm_7}{dx} + \frac{dm_8}{dx} = 0. \quad (114a)$$

$$a_1 \frac{dm_1}{dx} + a_2 \frac{dm_2}{dx} + a_3 \frac{dm_3}{dx} + a_4 \frac{dm_4}{dx} + a_5 \frac{dm_5}{dx} + a_6 \frac{dm_6}{dx} + a_7 \frac{dm_7}{dx} + a_8 \frac{dm_8}{dx} + a_9 \frac{dm_9}{dx} = 0. \quad (121a)$$

$$b_1 \frac{dm_1}{dx} + b_2 \frac{dm_2}{dx} + b_3 \frac{dm_3}{dx} + b_4 \frac{dm_4}{dx} + b_5 \frac{dm_5}{dx} + b_6 \frac{dm_6}{dx} + b_7 \frac{dm_7}{dx} + b_8 \frac{dm_8}{dx} + b_9 \frac{dm_9}{dx} = 0. \quad (122a)$$

Evenzoo krijgen we verder:

$$\sum c \frac{dm}{dx} = 0. \quad (123a)$$

$$\sum d \frac{dm}{dx} = 0. \quad (124a)$$

$$\sum e \frac{dm}{dx} = 0. \quad (125a)$$

$$\sum f \frac{dm}{dx} = 0. \quad (126a)$$

Hierin is de volgende notatie aangenomen: het eerste lid van (121), partiël gedifferentieerd naar  $m_1$  en gedeeld door  $RT$  (dit laatste voor het gemak van latere berekeningen) hebben we gesteld  $a_1$ ; de overige grootheden  $a$  enz. hebben eene overeenkomstige beteekenis, die wel geen toelichting behoeft.

We hebben 10 lineaire vergelijkingen met 10 onbekenden:  $\frac{dy}{dx}$ ,  $\frac{dm_1}{dx}$  enz., waarvan we er ééne nl.  $\frac{dy}{dx}$  moeten berekenen. De oplossing is,

met behulp van de theorie der determinanten, symbolisch eenvoudig voor te stellen. Stellen we nl.

$$\begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 & a_7 & a_8 & a_9 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_5 & b_6 & b_7 & b_8 & b_9 \\ 0 & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & c_5 & c_6 & c_7 & c_8 & c_9 \\ 0 & d_1 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_6 & d_7 & d_8 & d_9 \\ 0 & e_1 & e_2 & e_3 & e_4 & e_5 & e_6 & e_7 & e_8 & e_9 \\ 0 & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 & f_5 & f_6 & f_7 & f_8 & f_9 \end{vmatrix} = D$$

en

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 & a_6 & a_7 & a_8 & a_9 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_5 & b_6 & b_7 & b_8 & b_9 \\ 0 & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & c_5 & c_6 & c_7 & c_8 & c_9 \\ 0 & d_1 & d_2 & d_3 & d_4 & d_5 & d_6 & d_7 & d_8 & d_9 \\ 0 & e_1 & e_2 & e_3 & e_4 & e_5 & e_6 & e_7 & e_8 & e_9 \\ 0 & f_1 & f_2 & f_3 & f_4 & f_5 & f_6 & f_7 & f_8 & f_9 \end{vmatrix} = D',$$

dan kunnen we de oplossing schrijven:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D}.$$

Later zullen we de waarde der determinanten voor bepaalde bijzondere gevallen berekenen. Gaan we nu eerst de algemeene beteekenis dezer oplossing na. De determinanten zijn functies van de tweede differentiaalquotienten van  $Z$ :  $\mu_{11}$ ,  $\mu_{12}$  enz.; deze zijn weer functies van  $m_1 \dots m_9$ . Nu zijn, omdat het evenwicht (bij gegeven  $x$ ) geheel bepaald is, ook de grootheden  $m_1 \dots m_9$  geheel bepaald en wel zóó, dat deze grootheden voor een bepaalde oplossing slechts ééne waarde hebben; verder zijn de grootheden,  $\mu_{11}$ ,  $\mu_{12}$  enz., mits we, gelijk we onderstellen, alleen stabiele fasen beschouwen, éénwaardige functies van  $m_1 \dots m_9$ ; dus hebben, bij gegeven  $x$ , de determinanten en bijgevolg  $\frac{dy}{dx}$  slechts ééne waarde. We vinden dus voor ieder punt der isotherme slechts ééne raaklijn. (We zullen spoedig zien, dat dit geheel anders zou zijn als  $H_2O$  niet dissociëerde).



Onze formule moet echter ook kunnen verklaren waarom de isotherme er praktisch uitziet, alsof zij in het punt  $r$  twee raaklijnen had. Gaan wij de voorwaarden na, waaronder de isotherme bij  $r$  dezen vorm heeft. Daartoe vergelijken we het stelsel, dat we beschouwen, met een ideëel stelsel, nl. dat, hetwelk we zouden hebben, als  $H_2O$  volstrekt niet dissociëerde in  $H'$  en  $OH'$ ; in dit geval is de continuïteit tusschen de stelsels  $H_2O - MeR - MeOH$  en  $H_2O - MeR - HR$  niet meer aanwezig. Beschouwen we het eerste dezer twee stelsels. Dan zijn in ons stelsel aanwezig de stoffen:

$H_2O$   $H_4O_2$   $MeR$   $MeOH$   $Me'$   $R'$   $OH'$  met de hoeveelheden:  $m_1'$   $m_2'$   $m_3'$   $m_4'$   $m_6'$   $m_7'$   $m_8'$ .

De bruto-hoeveelheid  $H_2O$  is:  $m_1' + 2m_2'$ .

„ „  $MeR$  „:  $m_3' + m_7'$ .

„ „  $MeOH$  „:  $m_4' + m_8'$ .

Verder hebben we:

$$m_6' = m_7' + m_8'$$

en

$$m_1' + 2m_2' + m_3' + m_4' + m_7' + m_8' = 1$$

en

$$\begin{aligned} x' &= -m_1' - 2m_2' + m_3' + m_7', \\ y' &= m_4' + m_8'. \end{aligned}$$

De evenwichtsvoorwaarden zijn:

voor de reactie: vast  $MeR \rightleftharpoons$  opl. :  $\mu_3' - \zeta = 0$ ,

„ „ „  $2H_2O \rightleftharpoons H_4O_2$  :  $2\mu_1' - \mu_2' = 0$ ,

„ „ „  $MeR \rightleftharpoons Me' + R'$  :  $\mu_3' - \mu_6' - \mu_7' = 0$ ,

„ „ „  $MeOH \rightleftharpoons Me' + OH'$  :  $\mu_4' - \mu_6' - \mu_8' = 0$ .

Voor de berekening van  $\frac{dy}{dx}$  hebben we de vergelijkingen op te lossen:

$$\left( -\frac{dm_1}{dx} - 2\frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_7}{dx} \right)' = 1.$$

$$\left( -\frac{dy}{dx} + \frac{dm_4}{dx} + \frac{dm_8}{dx} \right)' = 0.$$

$$\left( \frac{dm_6}{dx} - \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_8}{dx} \right)' = 0.$$

$$\left( \frac{dm_1}{dx} + 2\frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_4}{dx} + \frac{dm_7}{dx} + \frac{dm_8}{dx} \right)' = 0.$$

$$\left(\sum a \frac{dm}{dx}\right)' = 0.$$

$$\left(\sum b \frac{dm}{dx}\right)' = 0.$$

$$\left(\sum d \frac{dm}{dx}\right)' = 0.$$

$$\left(\sum e \frac{dm}{dx}\right)' = 0.$$

De beteekenis der grootheden  $a'$  enz. is overeenkomstig aan die van  $a$  enz. Stellen we:

$$\begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & a_1' & a_2' & a_3' & a_4' & a_6' & a_7' & a_8' \\ 0 & b_1' & b_2' & b_3' & b_4' & b_6' & b_7' & b_8' \\ 0 & d_1' & d_2' & d_3' & d_4' & d_6' & d_7' & d_8' \\ 0 & e_1' & e_2' & e_3' & e_4' & e_6' & e_7' & e_8' \end{vmatrix} = \Delta$$

en

$$\begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & a_1' & a_2' & a_3' & a_4' & a_6' & a_7' & a_8' \\ 0 & b_1' & b_2' & b_3' & b_4' & b_6' & b_7' & b_8' \\ 0 & d_1' & d_2' & d_3' & d_4' & d_6' & d_7' & d_8' \\ 0 & e_1' & e_2' & e_3' & e_4' & e_6' & e_7' & e_8' \end{vmatrix} = \Delta',$$

dan is de oplossing  $\frac{dy'}{dx'} = \frac{\Delta'}{\Delta}$ .

Deze formule geldt voor het geheele diagram. Vergelijken we nu de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  met die van  $\frac{dy'}{dx'}$ . We bedenken, dat eenige der grootheden, die in  $D$  en  $D'$  optreden, zéér groot zijn. Immers in de basische oplossingen is de hoeveelheid  $HR(m_5)$  en  $H'(m_5)$  enorm klein,<sup>1)</sup> de hoeveelheden der andere componenten, behalve aan de grenzen van het diagram, niet. Gaan we nu de beteekenis en de waarde van de grootheden  $a$ , enz. na,

<sup>1)</sup> De lezer bedenke, dat we hier alleen zouten van sterke zuren en basen beschouwen.



dan vinden we, dat zéér groot worden:

$$c_9 = f_9 = -\frac{1}{m_9} \quad f_5 = \frac{1}{m_5},$$

waarbij we verwaarloozen, wat tegenover  $\frac{1}{m_9}$  en  $\frac{1}{m_5}$  zéér klein is. Eene beschouwing van  $D$  en  $D'$  leert nu, dat we bij de ontwikkeling krijgen: één term, die bevat  $\frac{1}{m_5 m_9}$ , termen met  $\frac{1}{m_5}$  en  $\frac{1}{m_9}$  alleen, en termen zonder deze grootheden. Den eersten term behoeven we alleen in rekening te brengen; voor zijne waarde vinden we gemakkelijk:

$$D = \frac{1}{m_5 m_9} \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_6 & a_7 & a_8 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_6 & b_7 & b_8 \\ 0 & d_1 & d_2 & d_3 & d_4 & d_6 & d_7 & d_8 \\ 0 & e_1 & e_2 & e_3 & e_4 & e_6 & e_7 & e_8 \end{vmatrix}$$

Trekken we in den laatsten determinant de elementen der derde rij af van de overeenkomstige elementen der tweede (waardoor zijne waarde niet verandert), dan krijgen we:

$$D = \frac{1}{m_5 m_9} \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_6 & a_7 & a_8 \\ 0 & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_6 & b_7 & b_8 \\ 0 & d_1 & d_2 & d_3 & d_4 & d_6 & d_7 & d_8 \\ 0 & e_1 & e_2 & e_3 & e_4 & e_6 & e_7 & e_8 \end{vmatrix}$$

Vergelijken wij den factor van  $\frac{1}{m_5 m_9}$  met  $\Delta$ , dan blijkt, dat substitutie der geaccentueerde grootheden  $a$  enz. in plaats van de niet-geaccentueerde  $\Delta$  geeft. Vergelijken wij de overeenkomstige niet- en welgeaccentueerde grootheden b.v.  $a_1$  met  $a_1'$ . Bij definitie is:

$$a_1 = \frac{1}{RT} \mu_{31}; \quad a_1' = \frac{1}{RT} \mu'_{31}.$$

Nu is bij gelijke bruto-samenstelling de netto-samenstelling van het werkelijk stelsel zéér weinig verschillend van die van het ideëele, omdat de hier ontbrekende stoffen ( $H'$  en  $HR$ ) daar in het basische diagram

in uiterst kleine hoeveelheden voorkomen. De met  $MeR$  verzadigde oplossingen zijn (bij gelijke  $x$ ) ook bijna dezelfde, omdat de evenwichtsvergelijking bijna dezelfde is voor beide gevallen. Verder zijn daarom de grootheden  $\frac{1}{RT} \mu_{13}$  en  $\frac{1}{RT} \mu'_{13}$  ( $a_1$  en  $a_1'$ ) op zeer weinig na gelijk; en hetzelfde vindt men bij onderzoek voor de andere grootheden, in  $\triangle$  en den factor van  $\frac{1}{m_s m_o}$  voorkomende. Deze factor is dus op zeer weinig na gelijk aan  $\triangle$ .

Op dezelfde wijze blijkt, dat op zeer weinig na:

$$D' = \frac{1}{m_s m_o} \triangle'.$$

Zoodat we ook bij groote benadering hebben:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{dy'}{dx'}.$$

We hebben dus practisch dezelfde isotherme en dezelfde raaklijn in het reële en het ideële stelsel.

Blijkens onze afleiding geldt echter dit resultaat alleen in dat gedeelte van het diagram, waar we de andere grootheden  $a_1$  enz. tegenover  $c_o$ ,  $f_5$  en  $f_9$  konden verwaarloozen. Geldt dit ook nog in de buurt der  $X$ -as? Nadert de isotherme tot de  $X$ -as, dan beginnen ook de hoeveelheden  $MeOH(m_4)$  en  $OH'(m_s)$  zeer klein te worden en die elementen in de determinanten, die  $\frac{1}{m_4}$  en  $\frac{1}{m_s}$  bevatten, zeer groot. Toch mogen we nog, behalve in het punt  $r$  zelf, en misschien voor nauwkeurige experimenten in de alleronmiddellijkste nabijheid van  $r$ , die grootheden zelfs dicht bij de  $X$ -as tegenover  $c_o$ ,  $f_5$  en  $f_9$  verwaarloozen en blijft dus ons resultaat geldig tot zeer dicht bij de  $X$ -as. Dit toont de volgende globale berekening aan.

Voor onze vergelijking (123):

$$\mu_1 - \mu_3 - \mu_9 = 0$$

kunnen we bij benadering schrijven:

$$m_s m_o = K.$$

Gaan we de orde van grootheid der constante  $K$  na. Voor het evenwicht tusschen  $H'$  en  $OH'$  in zuiver water bij  $25^\circ$  hebben we, als we het aantal mol  $H'$  (of  $OH'$ ) per 1000 gr. gelijk  $c$  stellen:

$$c^2 = 1,2 \times 10^{-14}.$$



Stellen we het aantal mol  $H'$  (of  $OH'$ ) per mol  $H_2O$  gelijk  $m$ , dan is:

$$m = \frac{18c}{1000},$$

waaruit we afleiden:

$$m^2 = 3,9 \times 10^{-18}.$$

Hadden we nu boven in de vergelijking:

$$m_s m_o = K$$

met zuiver water te doen, dan zou

$$K = 3,9 \times 10^{-18}.$$

We hebben echter te doen met eene zoutoplossing, waarin een weinig overmaat basis kan zijn;  $K$  zal dus niet bovenstaande waarde hebben en kan er zelfs tamelijk veel van afwijken; we zullen echter geen fout maken als we stellen, dat  $K$  daar zeker niet grooter is dan  $10^{-16}$ .

Hebben we nu eene oplossing, wier figureerend punt zeer weinig boven de  $X$ -as ligt, zóó dat b.v.  $m_s$  gelijk  $10^{-5}$  is (de hoeveelheid  $OH'$  is dan 0,001  $\%$ ), dan is  $m_o$  niet grooter dan  $10^{-11}$ ; in dit geval is dus nog  $\frac{1}{m_s}$  tegenover  $\frac{1}{m_o}$  te verwaarloozen.

Bovenstaande beschouwing, waarbij de orde van grootheid van  $m_s$  en  $m_o$  <sup>1)</sup> niet behandeld is, geeft natuurlijk slechts een kwalitatief inzicht in het verloop der isotherme, maar stelt toch genoegzaam dit resultaat vast: de isotherme heeft tot zeer dicht bij de  $X$ -as een verloop, als de isotherme der denkbeeldige oplossing, waarin  $H_2O$  niet gedissociëerd is.

Wat we boven voor het basische gedeelte van ons eerste diagram ontwikkelden, is evenzeer geldig voor het zure, wanneer men dit vergelijkt met het diagram voor zure oplossingen, waarin  $H_2O$  niet dissociëert. Verbinden we beide denkbeeldige diagrammen zóó, dat ze den oorsprong en de  $X$ -as gemeen hebben, terwijl het diagram der zure oplossingen aan den negatieven kant der  $Y$ -as ligt, dan krijgen we een voorstelling, die met het diagram der werkelijke oplossingen practisch identiek is. Nu ontmoeten de twee isothermentakken der denkbeeldige oplossingen elkaar in 't algemeen zeker onder een hoek, omdat er tusschen beide systemen geen continuïteit bestaat; hetzelfde is dan ook met de werkelijke isotherme het geval, die dus practisch in  $r$  twee raaklijnen zal hebben. <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> De verhouding  $\frac{m_1}{m_5}$  zal niet veel verschillen van de verhouding  $\frac{m_3}{m_9}$ .

<sup>2)</sup> Bij de beschouwing van stelsels onder bijzondere aannamen zal dit steeds duidelijk blijken.

### C. Nadere beschouwing der isotherme in het punt $r$ en zijne omgeving.

We zullen in deze paragraaf onder eene bijzondere aanname eene benaderde waarde voor  $\frac{dy}{dx}$  in het punt  $r$  en zijne omgeving afleiden; hierdoor kunnen we de boven verkregen resultaten nader bevestigen en uitwerken.

We onderstellen dan, dat we de oplossing mogen beschouwen als eene ideale vloeistof; d. w. z. gelijk we boven zagen: de tweede differentiaalquotienten (naar de grootheden  $m$ ) der correctiefunctie  $F$  zijn gelijk aan nul. Deze aanname kan natuurlijk veel van de werkelijkheid afwijken, maar geeft toch wel bij benadering een beeld van verschillende chemische invloeden op het verloop der isotherme. We zullen eerst oplossingen beschouwen, die alleen de 9 bovengenoemde stoffen bevatten; later gaan we dan den invloed na van verschillende andere verbindingen, hydraten enz., die een grooten invloed op de gedaante der isotherme kunnen hebben. Nemen we dus nu het eerste geval.

In het punt  $r$  en zijn omgeving worden dan, gelijk we reeds opmerkten, eenige der grootheden  $m$  zéér klein en wel:

$$m_4 \text{ (MeOH)}, m_5 \text{ (HR)}, m_8 \text{ (OH')} \text{ en } m_9 \text{ (H')}.$$

Dus worden eenige der elementen in de determinanten  $D$  en  $D'$  zeer groot; de waarde dezer elementen is:

$$c_8 = -\frac{1}{m_8}, \quad c_9 = -\frac{1}{m_9}, \quad e_4 = \frac{1}{m_4}, \quad e_8 = -\frac{1}{m_8},$$

$$f_5 = \frac{1}{m_5}, \quad f_9 = -\frac{1}{m_9},$$

waarbij wij de termen, die tegenover  $\frac{1}{m_4}$  enz. zéér klein zijn, verwaarloozen.

Voor de berekening der overige grootheden  $a_1$  enz. bedenken wij dat de som  $\Sigma m$ , die in de potentialen  $\mu_1 \dots$  voorkomt, blijkens (114) gelijk is aan  $1 - m_2 + m_6 + m_9$ . Stellen we dit ter bekorting gelijk  $s$ , dan vinden wij:

$$a_1 = 0; \quad a_2 = \frac{1}{s}; \quad a_3 = \frac{1}{m_3}; \quad a_4 = a_5 = 0; \quad a_6 = -\frac{1}{s};$$

$$a_7 = a_8 = 0; \quad a_9 = -\frac{1}{s};$$



$$\begin{aligned}
 b_1 &= \frac{2}{m_1}; & b_2 &= -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s}; & b_3 &= b_4 = b_5 = 0; & b_6 &= -\frac{1}{s}; \\
 & & & & & & & & b_7 &= b_8 = 0; & b_9 &= -\frac{1}{s}; \\
 d_1 &= 0; & d_2 &= -\frac{1}{s}; & d_3 &= \frac{1}{m_3}; & d_4 &= d_5 = 0; & d_6 &= -\frac{1}{m_6} + \frac{1}{s}; \\
 & & & & & & & & d_7 &= -\frac{1}{m_7}; & d_8 &= 0; & d_9 &= \frac{1}{s}.
 \end{aligned}$$

De grootheden  $c$ ,  $e$  en  $f$ , met uitzondering der boven besprokene, hebben we niet berekend, omdat ze toch uit het resultaat zullen verdwijnen. Immers bij beschouwing onzer twee determinanten blijkt: in beide treden op de zéér groote elementen:  $c_8$ ,  $c_9$ ,  $e_4$ ,  $e_8$ ,  $f_5$ ,  $f_9$  en wel twee aan twee in één rij; de determinanten zijn dus zeer groot van de derde orde (hierbij is ondersteld dat al deze grootheden van dezelfde orde zijn; is dit niet het geval, dan moeten van de termen, die een product van drie factoren dezer zéér groote elementen bevatten, slechts enkele in rekening gebracht worden; termen met minder dan drie dezer factoren verdwijnen zeker); termen van lagere dan de derde orde kunnen we dus verwaarloozen. Termen van lagere orde krijgen we als volgt: ontwikkelen we de determinanten volgens de rij der elementen  $c$ , dan geven alleen de termen met  $c_8$  en  $c_9$  een grootheid van de derde orde; willen we termen van lagere orde verwaarloozen, dan doen we dit eenvoudig, door in de determinanten de elementen  $c$  behalve  $c_8$  en  $c_9$  gelijk nul te stellen; zoo moeten we ook gelijk nul stellen alle elementen  $e$  behalve  $e_4$  en  $e_8$ , alle elementen  $f$  behalve  $f_5$  en  $f_9$ . Voeren we bovenstaande substituties uit dan komt er:

$$D = \begin{vmatrix}
 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\
 -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\
 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\
 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} \\
 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} \\
 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{1}{s} - \frac{1}{m_6} & -\frac{1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9}
 \end{vmatrix}$$

en

$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{m_8} & \frac{-1}{m_9} \\ 0 & 0 & \frac{-1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{m_8} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{m_9} \end{vmatrix}$$

De ontwikkeling dezer determinanten is niet zeer bewerkelijk, als men gebruik maakt van de vereenvoudigingen, die de theorie der determinanten leert. Bij de berekening houde men nog dit in het oog: daar we  $m_4$ ,  $m_5$ ,  $m_8$  en  $m_9$  tegenover de andere grootheden  $m$  kunnen verwaarloozen, hebben we volgens (111)

$$m_6 = m_7,$$

terwijl:

$$s = m_1 + m_2 + m_3 + 2m_6.$$

En zoo vinden we voor de waarde onzer determinanten:

$$m_1 m_2 m_3 m_6 s D = 2(m_3 + m_6)(m_1 + 6m_2) \left( \frac{1}{m_4 m_5 m_8} - \frac{1}{m_4 m_5 m_9} \right) + \\ + 2 \{ (m_3 + m_6)(m_1 + 6m_2) + (m_1 + 2m_2)^2 \} \left( \frac{1}{m_4 m_8 m_9} - \frac{1}{m_5 m_8 m_9} \right)$$

en

$$m_1 m_2 m_3 m_6 s D' = -2(m_1 + 2m_2)(m_1 + 2m_2 + m_3 + m_6) \left\{ \frac{1}{m_5 m_8 m_9} + \right. \\ \left. + \frac{1}{m_4 m_8 m_9} + \frac{1}{m_4 m_5 m_9} + \frac{1}{m_4 m_5 m_8} \right\}.$$

Bedenken we nog, dat in de buurt van het punt  $r$ :

$$\begin{aligned} m_1 + 2m_2 &= x_1 \\ m_3 + m_6 &= x_2 \\ x_1 + x_2 &= 1, \end{aligned}$$



dan kunnen we schrijven:

$$m_1 m_2 m_3 m_0 sD = 2x_1 x_2 \left( \frac{1}{m_4 m_5 m_8} - \frac{1}{m_4 m_5 m_0} \right) + 2x_1 \left( \frac{1}{m_4 m_8 m_0} - \frac{1}{m_5 m_8 m_0} \right) \\ + 8m_2 x_2 \left( \frac{1}{m_4 m_5 m_8} - \frac{1}{m_4 m_5 m_0} + \frac{1}{m_4 m_8 m_0} - \frac{1}{m_5 m_8 m_0} \right), \\ m_1 m_2 m_3 m_0 sD' = -2x_1 \left( \frac{1}{m_4 m_5 m_8} - \frac{1}{m_4 m_5 m_0} + \frac{1}{m_4 m_8 m_0} - \frac{1}{m_5 m_8 m_0} \right).$$

We vinden door deeling en na eenige transformatie:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1 (m_4 + m_5 + m_8 + m_0)}{x_1 x_2 (m_8 - m_0) + x_1 (m_4 - m_5) + 4m_2 x_2 (m_8 - m_0 + m_4 - m_5)}. \quad (127)$$

*Discussie van (127).* Deze formule geldt, gelijk we reeds herhaaldelijk zeiden, voor het punt  $r$  en zijne omgeving. Beschouwen we eerst het punt  $r$  zelf. Daar is  $y=0$  of, zooals uit (111) en (116) volgt:

$$m_8 - m_0 = m_5 - m_4,$$

zoodat

$$\frac{dy}{dx} = \frac{m_4 + m_5 + m_8 + m_0}{(1 - x_2)(m_4 - m_5)} = \frac{m_4 + m_5 + m_8 + m_0}{(1 - x_2)(m_0 - m_8)}.$$

Is nu het zuur juist even sterk als de base, dan is

$$m_4 = m_5 \quad \text{en} \quad m_8 = m_0,$$

zoodat

$$\frac{dy}{dx} = \infty.$$

De raaklijn staat dus loodrecht op de  $X$ -as; wat wegens de volkomen symmetrie, die dan de helften van het diagram vertoont, te verwachten was.

Is het zuur sterker dan de basis, dan is

$$m_5 < m_4 \quad \text{en} \quad m_0 > m_8,$$

dus  $\frac{dy}{dx}$  positief; de raaklijn maakt met het positieve gedeelte der  $X$ -as een scherp hoek. De oplosbaarheidsvermindering van het zout door toevoeging van zuur, is, gelijk we later uitvoeriger zullen aantonen, grooter dan door toevoeging eener gelijke hoeveelheid base.

We krijgen de omgekeerde verhoudingen, als de base sterker is dan het zuur, zoodat

$$m_4 < m_5 \quad m_8 > m_0$$

en

$$\frac{dy}{dx} < 0.$$

Wat de absolute waarde van  $\frac{dy}{dx}$  betreft, daar:

$$|(1-x_2)(m_4 - m_5)| = |(1-x_2)(m_0 - m_8)| < m_4 + m_5 + m_8 + m_0,$$

is  $\left| \frac{dy}{dx} \right| > 1,$

of: de hoek, dien de raaklijn met de X-as maakt is  $> 45^\circ$  en  $< 135^\circ$ .

De beteekenis hiervan is, gelijk we later zullen zien: in ieder geval veroorzaakt de toevoeging zoowel van zuur als van base (in oneindig kleine hoeveelheid) oplosbaarheidsvermindering van het zout. (In welken zin men dan „oplosbaarheid” moet verstaan, zullen we dan ook zien).

Gaan we nu een weinig langs de isotherme vooruit in het veld der basische oplossingen, dan worden al spoedig, gelijk eene eenvoudige beschouwing<sup>1)</sup> leert,  $m_0$  en  $m_8$  zeer klein t.o.v.  $m_4$  en  $m_5$ , die zelf zeer klein zijn t.o. der andere grootheden  $m$ . Verwaarloozen we  $m_8$  en  $m_0$ , dan komt er:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5)}{x_1 x_2 m_8 + x_1 m_4 + 4m_2 x_2 (m_4 + m_5)}. \quad (128)$$

Keeren we nu weer terug tot het denkbeeldige stelsel, dat we reeds bespraken en berekenen we hiervoor de waarde van  $\left(\frac{dy}{dx}\right)'$  onder dezelfde omstandigheden (ideale oplossingen, de overmaat base zeer klein), dan blijkt duidelijk zoowel de overeenkomst als het verschil met het werkelijke stelsel.

Nu worden  $m_4'$  en  $m_8'$  zéér klein. Dan zijn:

$$e_4' = \frac{1}{m_4'} \quad \text{en} \quad e_8' = -\frac{1}{m_8'}.$$

Stellen we verder

$$\Sigma m' = (m_1 + m_2 + m_3 + m_6 + m_7)' = s' = (1 - m_2 + m_6)',$$

dan vinden we:

$$(a_1 = 0; \quad a_2 = \frac{1}{s}; \quad a_3 = \frac{1}{m_3}; \quad a_4 = 0; \quad a_6 = -\frac{1}{s}; \quad a_7 = 0; \quad a_8 = 0;)'$$

$$(b_1 = \frac{2}{m_1}; \quad b_2 = \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s}; \quad b_3 = b_4 = 0; \quad b_6 = -\frac{1}{s}; \quad b_7 = b_8 = 0;)'$$

<sup>1)</sup> We kunnen nl. de vergelijkingen (123), (125), (126) voor ideale oplossingen schrijven:

$$m_8 m_9 = K_1 m_1 s, \quad \frac{m_5}{m_8} = K_2 \frac{m_6}{s}, \quad \frac{m_5}{m_9} = K_3 \frac{m_7}{s},$$

waarin  $K_1$  zeer klein is, gelijk we boven reeds zagen;  $K_2$  en  $K_3$  zijn grootheden van (onderling) dezelfde orde en veel grooter dan  $K_1$ ; hieruit leidt de lezer gemakkelijk boven gebruikte stelling af.



$$(d_1 = 0; d_2 = \frac{-1}{s}; d_3 = \frac{1}{m_3}; d_4 = 0; d_5 = \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s}; d_7 = -\frac{1}{m_7}; d_8 = 0)'$$

De grootheden  $e'$  behalve de berekende kunnen we weer om bekende redenen gelijk nul stellen.

Substitueeren we de berekende waarden der elementen in de determinanten  $\Delta$  en  $\Delta'$ , dan komt er:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{1}{s} - \frac{1}{m_2} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_8} \end{vmatrix}'$$

$$\Delta' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_8} \end{vmatrix}'$$

Bedenken we, dat we weer mogen stellen

$$m'_6 = m'_7,$$

dan vinden we ten slotte:

$$\left( \frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_8)}{x_1 m_4 + x_1 x_2 m_8 + 4m_2 x_2 (m_4 + m_8)} \right)' \quad (129)$$

Daar de geaccentueerde grootheden weer zeer weinig verschillen van de niet-geaccentueerde, vinden we op weinig na dezelfde waarde als in (128); en hieruit blijkt de overeenkomst met het werkelijke stelsel.

Er is echter ook groot verschil: want (129) geldt des te nauwkeuriger, hoe dichter we tot de  $X$ -as naderen; (128) daarentegen geldt wel tot zeer dicht bij de  $X$ -as (practisch zelfs tot in het punt  $r$ ); in het punt  $r$  echter zelf geldt (ten minste theoretisch en misschien voor zéér nauwkeurige experimenten) niet (128) maar de totaal verschillende formule (127).

Keeren we nu weer terug tot ons reëel diagram. Gaan we een weinig vooruit in het veld der zure oplossingen, dan krijgen we:

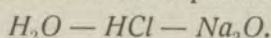
$$\frac{dy}{dx} = - \frac{x_1 (m_5 + m_0)}{x_1 x_2 m_0 + x_1 m_5 + 4m_2 x_2 (m_5 + m_0)} \quad (130)$$

Uit (128) en (130) volgt dus: in de onmiddellijke buurt van het punt  $r$  maakt de raaklijn

in het veld der basische oplossingen een positieven scherp en hoek  
 " " " " zure " " negatieven " "  
 met de  $X$ -as. De theorie verklaart dus, dat we onder de onderstelde omstandigheden in het punt  $r$  praktisch twee raaklijnen vinden. Toch is zij, gelijk we in de volgende paragraaf zullen zien, op verre na niet in staat volledige rekenschap te geven der verschijnselen, zoolang we ten minste eene ideale vloeistof onderstellen.

#### D. De experimenteele isotherme van $\text{NaCl}$ .

We zijn dit onderzoek begonnen om den eigenaardigen vorm der isotherme, die prof. SCHREINEMAKERS bepaalde in het stelsel



De experimenteele gegevens, waaruit we de isotherme kunnen construeeren zijn de volgende. <sup>1)</sup> ( $T = 30^\circ$ ).

Samenstelling in mol %:

$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{Cl}_2$	Vaste phase
17,44	0,21	$\text{NaCl}$
15,45	0,24	"
11,50	0,48	"
9,85	0,85	"
7,07	2,63	"
5,89	4,21	"
5,25	5,25	" $r$ (zuiver waterige opl.)
3,07	5,18	"
1,74	5,78	"
0,85	5,99	"
0,24	12,01	"

<sup>1)</sup> Zeitschr. Phys. Chem. 68, 86.



Hieruit berekenen we de samenstelling volgens onze graphische voorstelling als volgt: Stel dat die phase bevat  $a$  mol  $Na_2O$ ,  $b$  mol  $H_2Cl_2$  en  $100 - (a + b)$  mol  $H_2O$ , dan kunnen we deze samenstelling ook uitdrukken: op  $2a$  mol  $NaOH$  komen  $2b$  mol  $HCl$  en  $100 - (2a + b)$  mol  $H_2O$ ; de som dezer hoeveelheden is  $100 + b$  mol. We hebben dus per brutomol oplossing:

$$\frac{2a}{100 + b} \text{ mol } NaOH = x_3$$

$$\frac{2b}{100 + b} \text{ mol } HCl = x_4$$

$$\frac{100 - (2a + b)}{100 + b} \text{ mol } H_2O = x_1$$

zoodat:  $x = -\frac{100 - (2a + b)}{100 + b}$  en  $y = \frac{2(a - b)}{100 + b}$ .

Zoo rekenend krijgen we:

x	y		
-0,6477	0,3439	} overmaat base	
-0,6869	0,3035		
-0,7615	0,2193		
-0,7878	0,1784		
-0,8110	0,0866		
-0,8062	0,0322	} overmaat zuur	
-0,8004	0,0000		$r$ (zuiver waterige opl.)
-0,8431	-0,0401		
-0,8578	-0,0764		
-0,8711	-0,0971		
-0,7813	-0,2101		

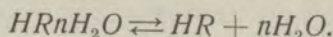
Uit deze gegevens blijkt, dat  $\frac{dy}{dx}$  in de nabijheid van  $r$  positief is in het zure, negatief in het basische diagram; we vonden boven, bij de gemaakte onderstellingen, voor  $\frac{dy}{dx}$  een positieve waarde in het basische, een negatieve in het zure diagram. (De physische beteekenis hiervan is, dat de oplosbaarheidsvermindering van  $NaCl$  veel sterker is dan de bij de gemaakte onderstellingen berekende). We zullen nu eenige onderstellingen bespreken, die, in zich zelf waarschijnlijk, in sommige gevallen een resultaat opleveren, dat dichter komt bij de experimenteele gegevens.

### E. Invloed van hydraten.

De eerste aanname, die we maken, is deze, dat in de oplossing hydraten bestaan; dat deze aanname terecht geschiedt, volgt hieruit, dat er bij andere concentraties (en temperaturen) dan die we hier beschouwen, hydraten uitkristalliseeren, hydraten van zuur en base en hydraten van het zout. We bespreken eerst hydraten van zuur (en base).

#### a. Hydraten van het zuur en de base.

Onderstellen we vooreerst, dat er, behalve de negen reeds genoemde stoffen in de hoeveelheden:  $m_1 \dots m_9$ , nog een tiende stof in de oplossing aanwezig is en wel een hydraat van het zuur van de formule  $HRnH_2O$ , waarvan de hoeveelheid  $m_{10}$  mol bedraagt en dat dissociëert:



We gebruiken weer hetzelfde diagram en zullen voor dit diagram de vergelijking der isotherme van  $MR$  en de raaklijn aan de isotherme zoeken.

Onveranderd blijven de vergelijkingen (108) — (111), die we hier nog eens overschrijven:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1, \quad (108)$$

$$x = x_2 - x_1, \quad (109)$$

$$y = x_3 - x_4, \quad (110)$$

$$m_6 + m_9 = m_7 + m_8. \quad (111)$$

De vergelijkingen (112) en (113) worden eenigszins anders. Denken we ons weer alle moleculen gesplitst in ionen, dan bestaat onze oplossing uit de volgende hoeveelheden:

$$Me^+ : m_3 + m_4 + m_6$$

$$R^- : m_3 + m_5 + m_7 + m_{10}$$

$$OH^- : m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{10}$$

$$H^+ : m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 + (n+1)m_{10}$$

Hieruit kunnen we weer gemakkelijk de hoeveelheid der brutocomponenten berekenen; wij vinden:

Voor de basische oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_3 + m_9 + (n+1)m_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_5 + m_7 + m_{10} \\ x_3 &= m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_{10} \\ &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{10} \\ x_4 &= 0 \end{aligned} \right\}, \quad (131)$$



welke vergelijkingen in plaats van (112) komen; voor de zure oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 + m_{10} \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7 + m_{10} \end{aligned} \right\}, \quad (132)$$

welke vergelijkingen in plaats van (113) komen.

Uit (109) en (131) of uit (109), (132) en (111) volgt:

$$x = -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_7 - m_9 - nm_{10}. \quad (133)$$

Uit (110) en (131), of uit (110) en (132) volgt:

$$y = m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_{10}. \quad (134)$$

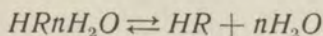
Uit (108) en (131) of (108) en (132) volgt verder:

$$m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_7 + m_8 + (n+1)m_{10} = 1. \quad (135)$$

De laatste drie vergelijkingen gelden blijkens de afleiding voor het geheele diagram. Uit (135) volgt nog:

$$\Sigma m = s = 1 - m_2 + m_6 + m_9 - nm_{10}.$$

Voor het evenwicht: vast  $MeR \rightleftharpoons$  oplossing en voor het inwendige evenwicht krijgen we vooreerst zes vergelijkingen, die formeel juist dezelfde zijn als de vergel. (121)—(126); (inderdaad zijn ze verschillend, omdat er in de potentialen niet dezelfde grootheden optreden). Verder hebben we voor het evenwicht:



de vergelijking

$$n\mu_1 + \mu_5 - \mu_{10} = 0. \quad (136)$$

Deze zeven vergelijkingen met (111) en (133)—(135) bepalen weer de isotherme.

Voor de berekening van  $\frac{dy}{dx}$  hebben we op te lossen de vergelijkingen:

$$-\frac{dm_1}{dx} - 2\frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_9}{dx} - n\frac{dm_{10}}{dx} = 1. \quad (133a)$$

$$-\frac{dy}{dx} + \frac{dm_4}{dx} - \frac{dm_5}{dx} + \frac{dm_6}{dx} - \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_{10}}{dx} = 0. \quad (134a)$$

$$\frac{dm_1}{dx} + 2 \frac{dm_2}{dx} + \frac{dm_3}{dx} + \frac{dm_4}{dx} + \frac{dm_5}{dx} + \frac{dm_7}{dx} + \frac{dm_8}{dx} + (n+1) \frac{dm_{10}}{dx} = 0. \quad (135a)$$

$$\frac{dm_6}{dx} - \frac{dm_7}{dx} - \frac{dm_8}{dx} + \frac{dm_9}{dx} = 0. \quad (111a)$$

$$\Sigma a \frac{dm}{dx} = 0. \quad (121b) \qquad \Sigma b \frac{dm}{dx} = 0. \quad (122b)$$

$$\Sigma c \frac{dm}{dx} = 0. \quad (123b) \qquad \Sigma d \frac{dm}{dx} = 0. \quad (124b)$$

$$\Sigma e \frac{dm}{dx} = 0. \quad (125b) \qquad \Sigma f \frac{dm}{dx} = 0. \quad (126b)$$

$$\Sigma g \frac{dm}{dx} = 0. \quad (136a)$$

De sommaties moeten worden uitgestrekt over de 10 differentiaal-quotiënten  $\frac{dm}{dx}$  met hunne factoren; de symbolen *a* enz. hebben eene beteekenis als boven; de vergelijkingen met de indices *b* (bij het rangnummer) zijn ontstaan door differentiatie van (121)–(126), gelijk deze vergelijkingen er uitzien voor het nu beschouwde systeem.

Noemen wij den determinant van het stelsel lineaire vergelijkingen weer *D*, den determinant van de onbekende  $\frac{dy}{dx}$  weer *D'*, dan is:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D}.$$

We kunnen nu weer, op gelijke manier als in § B, aantonen, dat deze uitdrukking slechts ééne waarde heeft in het punt *r*; ook kunnen we de waarde weer vergelijken met de waarde, die deze uitdrukking hebben zou in een stelsel, waarin  $H_2O$  niet dissociëerde; de gang der redeneering zou echter weinig verschillen van de vroegere beschouwing, zoodat het onnoodig is, die te herhalen.

Liever berekenen we de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  onder dezelfde aannamen, die we vroeger maakten; nl. dat we te doen hebben met een sterk zuur en een sterke basis, en dat we de oplossingen als ideale vloeistoffen mogen beschouwen.

In de buurt van het punt *r* zijn zeer klein de hoeveelheden:  $m_4, m_5,$



$m_8, m_9, m_{10}$ ; dus zeer groot eenige elementen in onze determinanten, wier waarde hier volgt:

$$c_8 = -\frac{1}{m_8}; \quad c_9 = -\frac{1}{m_9}; \quad e_4 = \frac{1}{m_4}; \quad e_8 = -\frac{1}{m_8};$$

$$f_5 = \frac{1}{m_5}; \quad f_9 = -\frac{1}{m_9}; \quad g_5 = \frac{1}{m_5}; \quad g_{10} = -\frac{1}{m_{10}}.$$

Voor de andere grootheden  $a$  enz. vinden we:

$$a_1 = 0; \quad a_2 = \frac{1}{s}; \quad a_3 = \frac{1}{m_3}; \quad a_4 = a_5 = 0; \quad a_6 = -\frac{1}{s}; \quad a_7 = a_8 = 0;$$

$$a_9 = -\frac{1}{s}; \quad a_{10} = \frac{n}{s}.$$

$$b_1 = \frac{2}{m_1}; \quad b_2 = \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s}; \quad b_3 = b_4 = b_5 = 0; \quad b_6 = -\frac{1}{s}; \quad b_7 = b_8 = 0;$$

$$b_9 = \frac{-1}{s}; \quad b_{10} = \frac{n}{s}.$$

$$d_1 = 0; \quad d_2 = \frac{-1}{s}; \quad d_3 = \frac{1}{m_3}; \quad d_4 = d_5 = 0; \quad d_6 = \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s};$$

$$d_7 = \frac{-1}{m_7}; \quad d_8 = 0; \quad d_9 = \frac{1}{s}; \quad d_{10} = \frac{-n}{s}.$$

In de determinanten verwaarloozen we weer de grootheden, die tegenover  $\frac{1}{m_4}$  enz. zéér klein zijn en vinden zoo:

$$D = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -n \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & n+1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} & -\frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & \frac{-1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$

$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & n+1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_0} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_1} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$

Bedenken we weer, dat  $m_6 = m_7$ , dan vinden we:

$$(m_1 m_2 m_3 m_0 s) (m_4 m_5 m_8 m_9 m_{10}) D = 2 (m_3 + m_6) (m_1 + 6m_2) (m_0 - m_8) \\ + 2 \{ (m_1 + 2m_2)^2 + (m_3 + m_6) (m_1 + 6m_2) \} (m_5 - m_4) + \\ + 2 [(m_1 + 2m_2)^2 - (m_3 + m_6)] \{ 2(2n - 3)m_2 + (2n - 1)m_1 \} m_{10}$$

en:

$$(m_1 m_2 m_3 m_0 s) (m_4 m_5 m_8 m_9 m_{10}) D' = \\ = -2 (m_1 + 2m_2) (m_1 + 2m_2 + m_3 + m_6) (m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10}).$$

Na eenige transformaties vinden we verder:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10})}{x_1 x_2 (m_8 - m_9) + x_1 (m_4 - m_5) + x_1 (2n x_2 - 1) m_{10} + 4 m_2 x_2 (m_8 - m_9 + m_4 - m_5 - m_{10})} \quad (137)$$

Hadden we in de oplossing aangenomen het bestaan van een hydraat der base:  $MeOHnH_2O$ , met de hoeveelheid  $m_{10}$ , dan zouden we, gelijk uit de symmetrie der rekening blijkt, voor de raaklijn gevonden hebben:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10})}{x_1 x_2 (m_8 - m_9) + x_1 (m_4 - m_5) - x_1 (2n x_2 - 1) m_{10} + 4 m_2 x_2 (m_8 - m_9 + m_4 - m_5 + m_{10})} \quad (138)$$

Kunnen nu deze formules de afwijking der experimenteele isotherme van het door de formules (130) en (128) gegeven verloop verklaren? Hoogstwaarschijnlijk niet, gelijk uit de volgende discussie van (137) blijkt.

Op kleinen afstand van  $r$  in het veld der zure oplossingen kunnen we weer  $m_4$  en  $m_8$  tegenover  $m_5$ ,  $m_9$  en  $m_{10}$  verwaarloozen. Bedenken



we verder, dat  $m_3 + m_9 + m_{10} = -y$ , dan kunnen we schrijven:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{-x_1 y}{-x_1 x_2 m_9 - x_1 m_5 + x_1 (2nx_2 - 1) m_{10} + 4m_2 x_2 y}. \quad (139)$$

Voor (139) kunnen we eveneens schrijven:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{-x_1 y}{-x_1 x_2 m_9 - x_1 m_5 + 4m_2 x_2 y}. \quad (140)$$

Vergelijken we deze waarden voor een zelfde grootte van  $y$  ( $x_1$  en ook  $x_2$  verschillen dan in beide gevallen zéér weinig). We kunnen tot het geval van (139) komen, door, uitgaande van het geval van (140), zooveel hydraat te laten ontstaan, dat er evenwicht is. Voor de vorming van het hydraat moet een gedeelte  $HR$  ( $m_5$ ) verdwijnen en dit heeft weer ten gevolge, dat de hoeveelheid  $H$  ( $m_9$ ) afneemt; de hoeveelheid  $m_5$  in (139) is dus kleiner (stel  $a$  mol) dan in (140), de hoeveelheid  $m_9$  is  $b$  mol kleiner, de hoeveelheid  $m_{10}$  is dan:  $a + b$ .

De waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in (140) is, gelijk we reeds zagen, negatief; zal  $\frac{dy}{dx}$  in (139) eene grootere waarde hebben, dan moet in deze formule  $-x_1 x_2 m_9 - x_1 m_5 + x_1 (2nx_2 - 1) m_{10}$  grooter zijn dan  $-x_1 x_2 m_9 - x_1 m_5$  in de andere. Daartoe moet:

$$x_2 b + a + (2nx_2 - 1)(a + b) > 0.$$

Nu is, gelijk we zagen, bij de isotherme van  $NaCl$  in het punt  $r$

$$x = x_2 - x_1 = 0,8 \text{ en, daar } x_1 + x_2 = 1, \text{ volgt} \\ x_2 = 0,1.$$

We kunnen dus onze ongelijkheid na eenige transformatie schrijven

$$\frac{a}{b} > \frac{9}{2n} - 1. \quad (141)$$

Nu is  $\frac{a}{b}$  een kleine grootheid, veel kleiner dan 1, gelijk blijkt als volgt: Voor de reactie  $RH \rightleftharpoons H + R'$  is de evenwichtsvoorwaarde

$$\text{in het systeem zonder hydraat } \frac{m_5}{m_9} = K \frac{m_7}{s}, \\ \text{„ „ „ met „ } \frac{m_5 - a}{m_9 - b} = K \frac{m_7}{s};$$

in beide vergelijkingen zijn  $m_5$  en  $m_9$  de hoeveelheden  $HR$  en  $H$  in het systeem zonder hydraat;  $\frac{m_7}{s}$  is in beide formules practisch dezelfde

grootheid;  $K \frac{m_1}{s}$  is een klein getal, veel kleiner dan 1; uit beide evenwichtsvoorwaarden volgt:

$$\frac{a}{b} = K \frac{m_1}{s}.$$

Aan de ongelijkheid (141) zal dus niet worden voldaan als  $n < 5$ .

We hebben nu dit resultaat: de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in het systeem met hydraat is alleen dan grooter dan de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in het systeem zonder hydraat, als het aantal moleculen  $H_2O$  in het hydraat grooter is dan 4; voor een dergelijk hydraat bestaan er bij  $HCl$  geen aanwijzingen.

Ook al bestaat er echter een dergelijk hydraat in de oplossing, dan kan dit echter toch niet eene positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$  veroorzaken, gelijk de experimenteele isotherme die vereischt. Immers daartoe moet in (139) de ééne term  $x_1(2nx_2 - 1)m_{10}$  grooter zijn dan de absolute waarde van de som der drie andere termen, die in den noemer voorkomen. Nu heeft  $m_{10}$  een kleine waarde in vergelijking met  $m_9$  ( $H$ -ion) en  $-y$  (de bruto-hoeveelheid zuur), zoodat  $n$  een onwaarschijnlijk groote waarde zou moeten bezitten, om den noemer positief te maken.

Wat we boven voor het veld der zure oplossingen vonden geldt mutatis mutandis ook voor het gebied der basische oplossingen. We kunnen dus besluiten: de aanname van een hydraat van zuur of base geeft voor ideale oplossingen geen rekenschap van het verloop der experimenteele isotherme.

### b. Hydraten van H- en OH-ion.

Op het bestaan van hydraten van ionen is reeds herhaaldelijk in de litteratuur gewezen; als het bestaan van hydraten van zuren, basen en zouten in waterige oplossing aangenomen moet worden, ligt de aanname van hydraten hunner dissociatieproducten voor de hand.

Onderstellen we dan, dat er, behalve de 9 vroeger aangenomen stoffen met de hoeveelheden  $m_1 \dots m_9$ , nog een hydraat van de samenstelling  $H \cdot nH_2O$  met de hoeveelheid  $m_{11}$  aanwezig is. In deze onderstelling zoeken we de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in de buurt van het punt  $r$ . Volgen we eene zelfde redeneering als boven sub  $a$ , dan vinden we voor de bruto-samenstelling:



voor basische oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 + (n+1)m_{11} \\ x_2 &= m_3 + m_5 + m_7 \\ x_3 &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{11} \\ &= m_4 - m_5 + m_6 - m_7 \\ x_4 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

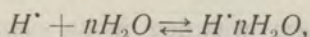
voor zure oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{11} \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 + m_{11} \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7. \end{aligned} \right\}$$

Verder hebben wij voor het geheele diagram:

$$\begin{aligned} m_6 + m_9 + m_{11} &= m_7 + m_8 \\ m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_7 + m_8 + nm_{11} &= 1 \\ x &= -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_6 - m_8 - nm_{11} \\ y &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{11}. \end{aligned}$$

Als evenwichtsvergelijkingen hebben we verder: 6 vergelijkingen, die formeel dezelfde zijn als (121)–(126) en, corresponderend aan de reactie



de vergelijking

$$n\mu_1 + \mu_9 - \mu_{11} = 0.$$

We moeten deze vergelijkingen weer naar  $x$  differentiëren en uit de resulterende vergelijkingen  $\frac{dy}{dx}$  berekenen.

We vinden eene breuk waarvan de teller is:

$(m_1 + 2m_2)(m_1 + 2m_2 + m_3 + m_6)(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{11})$   
en de noemer:

$$\begin{aligned} &(m_3 + m_7)(m_1 + 6m_2)(m_8 - m_9) + \\ &+ \{(m_1 + 2m_2)^2 + (m_3 + m_7)(m_1 + 6m_2)\}(m_4 - m_5) + \\ &+ (m_3 + m_7)\{2(2n-3)m_2 + (2n-1)m_1\}m_{11}. \end{aligned}$$

Na eenige transformaties vinden we:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{11})}{x_1x_2(m_8 - m_9) + x_1(m_4 - m_5) + (2n-1)x_1x_2m_{11} + 4m_2x_2y}. \quad (142)$$

Op eenigen afstand van  $r$  in het gebied der zure oplossingen zijn  $m_4$  en  $m_8$  weer te verwaarloozen en vinden we:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_5 + m_9 + m_{11})}{-x_1x_2m_9 - x_1m_5 + (2n-1)x_1x_2m_{11} + 4m_2x_2y}. \quad (143)$$

Vergelijken we dit met (140);  $m_9$  en  $m_5$  zijn (bij gelijke  $y$ ) in (143) kleiner dan in (140); verder is  $(2n-1)x_1x_2m_{11}$  zeker positief; de noemer in (143) is dus zeker grooter.

Beschouwen we de grootheden  $m_9$ ,  $m_5$  en  $m_{11}$  nader. De grootheid  $m_5$  (niet gedissociëerd zuur) is ongetwijfeld de kleinste. Is nu het hydraat  $H'nH_2O$  weinig gedissociëerd (en in een waterige oplossing is dit niet onwaarschijnlijk), dan is  $m_{11}$  veel grooter dan  $m_9$ .

Nemen we eerst het gunstigste geval, nl. dat we bij benadering  $m_9$  (en  $m_5$ ) tegenover  $m_{11}$  mogen verwaarloozen. Dan is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1m_{11}}{(2n-1)x_1x_2m_{11} - 4m_2x_2m_{11}} = \frac{x_1}{(2n-1)x_1x_2 - 4m_2x_2}.$$

We moeten nu een schatting wagen van de grootte van  $m_2$ ; daartoe diene het volgende: Zij in één brutomol zuiver  $H_2O$  de hoeveelheid  $H_2O$  gelijk  $a$ , de hoeveelheid  $H_4O_2$  gelijk  $b$ ; noemen we den dissociatiegraad van de dubbelmoleculen  $z$ , dan is  $z = a$ .

Nu is volgens VAN LAAR<sup>1)</sup> in zuiver  $H_2O$  bij 30°

$$z = 0,24,$$

waaruit volgt:

$$a = 0,24 \quad b = 0,38.$$

Substitueeren we deze waarden in de evenwichtsvergelijking voor zuiver water, nl.:

$$\frac{a^2}{b(a+b)} = K,$$

dan vinden we:

$$K = \frac{0,24^2}{0,38 \times (0,24 + 0,38)} = 0,24.$$

De evenwichtsvergelijking in ons stelsel kunnen we schrijven:

$$\frac{m_1^2}{m_2s} = K = 0,24.$$

Hierin is met verwaarloozing van zéér kleine grootheden:

$$s = m_1 + m_2 + m_3 + m_6 + m_7 = 1 - m_2 + m_6.$$

Stellen we  $m_6 = 0,04$ ,<sup>2)</sup> dan hebben we:

<sup>1)</sup> Lehrbuch der mathematischen Chemie, pag. 36.

<sup>2)</sup> Bij 18° is  $\Lambda_\infty = 108,9 \Lambda$  voor een verzadigde opl. = 39,8; hieruit volgt voor den dissociatiegraad:  $z = 0,4$ . Nemen we dezen dissociatiegraad ook voor onze oplossing aan, dan is  $m_6 = 0,4 x_2 = 0,04$ .



$$\frac{m_1^2}{m_2(1,04 - m_2)} = 0,24,$$

terwijl, met verwaarloozing van zéér kleine grootheden:

$$m_1 + 2m_2 = x_1 = 0,9.$$

Hieruit:

$$m_1 = 0,24 \quad m_2 = 0,33.$$

We vinden dus voor  $\frac{dy}{dx}$ :

$$\frac{dy}{dx} = \frac{0,9}{0,09(2n - 1) - 0,4 \times 0,33}$$

of

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{0,2n - 0,2}.$$

We vinden dus voor  $n = 2$  reeds een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$ .

Merken we echter op, dat de waarde van  $n > 5$  moet zijn, om de raaklijn met de experimenteele, die ongeveer een hoek van  $45^\circ$  met de  $X$ -as maakt, te doen samenvallen; wegens het onnauwkeurige der rekening is het echter voorbarig tot deze waarde van  $n$  te willen besluiten.

Nemen we een minder gunstig geval; stellen we nl., dat  $m_{11}$  ongeveer even groot is als  $m_0$  en verwaarloozen we  $m_5$ , dan komt er:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{2x_1}{2x_1x_2(n - 1) - 8m_2x_2'}$$

waaruit we afleiden:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{0,1n - 0,2}.$$

We vinden ook hier spoedig een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$ , maar om de praktische waarde te vinden, zou  $n$  te groot moeten zijn; misschien kan echter een kleinere waarde van  $n$  voldoende zijn wegens de afwijking van de werkelijke oplossing van ideale oplossingen.

Hadden we, in plaats van een hydraat van  $H'$ , een hydraat van  $OH'$  aangenomen, van de formule  $OH'nH_2O$ , en de massa  $m_{11}$ , dan zouden we, gelijk uit de symmetrie der rekening volgt, gevonden hebben:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{11})}{x_1x_2(m_8 - m_9) + x_1(m_4 - m_5) - (2n - 1)x_1x_2m_{11} + 4m_2x_2y}. \quad (144)$$

Dit wordt voor eene oplossing, die een weinig verder in het gebied der basische vloeistoffen ligt:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_8 + m_{11})}{x_1x_2m_8 + x_1m_4 - (2n - 1)x_1x_2m_{11} + 4m_2x_2y}.$$

Op deze formules kunnen we dezelfde discussie toepassen als op de voorafgaande en met hetzelfde resultaat. Alleen zij erop gewezen, dat een kleinere waarde van  $n$  reeds de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  levert, die met de praktische volmaakt overeenstemt.

Is er behalve een ionen-hydraat, ook een zuur- resp. base-hydraat in de oplossing, en stellen we, om de gedachte te bepalen, dat we hebben:

$$\begin{aligned} m_{10} & \text{ mol } HRnH_2O \\ m_{11} & \text{ mol } H'nH_2O, \end{aligned}$$

dan zal men als resultaat der rekening vinden:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_1 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10} + m_{11})}{x_1x_2(m_8 - m_9) + x_1(m_4 - m_5) + x_1(2nx_2 - 1)m_{10} + x_1x_2(2n - 1)m_{11} + 4m_2x_2y'}$$

welke formule, na de twee vorige gevallen, geen merkwaardige bijzonderheden meer geeft.

Is er zoowel van  $H'$  als van  $OH'$  hydraat in de oplossing, dan levert de beschouwing van deze te samen geen bijzonder resultaat, omdat de hoeveelheid  $OH'$ -hydraat in de buurt van  $r$  in de zure vloeistof toch te verwaarloozen is en we tot het boven behandelde geval terugkeeren; hetzelfde geldt van de hoeveelheid  $H'$ -hydraat in de basische oplossing.

### c. Hydraat van het zout.

Is er in de oplossing een hydraat van de formule  $MeRnH_2O$ , dan verloopt de rekening als volgt.

We hebben, behalve de hoeveelheden  $m_1 \dots m_9$  van de eerst aangenomen nettocomponenten, eene hoeveelheid  $m_{10}$  zouthydraat. We vinden voor de bruto-samenstelling: voor basische oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 + nm_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_5 + m_7 + m_{10} \\ x_3 &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 \\ &= m_4 - m_5 + m_6 - m_7 \\ x_4 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

voor zure oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 + m_{10} \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7. \end{aligned} \right\}$$



Verder hebben we voor het geheele diagram:

$$m_6 + m_9 = m_7 + m_8$$

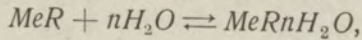
$$x = -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_7 - m_9 - (n-1)m_{10}$$

$$y = m_4 - m_5 + m_6 - m_7$$

$$= m_4 - m_5 + m_8 - m_9$$

$$m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_7 + m_8 + (n+1)m_{10} = 1.$$

Als evenwichtsvergelijkingen hebben we weer 6 vergelijkingen, die formeel dezelfde zijn als (121)–(126) en, corresponderend aan de reactie:



de vergelijking

$$n\mu_1 + \mu_3 - \mu_{10} = 0.$$

Door differentiëren der 11 vergelijkingen, die we nu hebben, krijgen we weer 11 lineaire vergelijkingen, waaruit we  $\frac{dy}{dx}$  kunnen berekenen.

Berekenen we weer onmiddellijk de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  onder de vroeger gemaakte onderstellingen.

Bedenken we, dat

$$\sum m_1 = s = 1 - m_2 + m_6 + m_9 - nm_{10},$$

dan vinden we:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D},$$

waarin we gesteld hebben:

$$D = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -(n-1) \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & n+1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} + \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} & -\frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{n}{s} & 0 & 0 & -\frac{n}{s} & -\frac{1}{m_{10}} + \frac{n^2}{s} \end{vmatrix}$$

$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & -(n-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & n+1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} - \frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} - \frac{1}{m_9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} & -\frac{n}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{n}{s} & 0 & 0 & -\frac{n}{s} & \frac{-1}{m_{10}} + \frac{n^2}{s} \end{vmatrix}$$

Ontwikkelen we deze determinanten, dan vinden we voor  $\frac{dy}{dx}$  eene breuk, waarvan de teller is:

$$\{(m_1 + 2m_2 + nm_{10})^2 + (m_3 + m_6 + m_{10})(m_1 + 2m_2 + nm_{10})\} \times \\ \times (m_4 + m_5 + m_8 + m_9),$$

de noemer:

$$(m_4 - m_5) \{(m_1 + 2m_2 + nm_{10})^2 + (m_1 + 2m_2 + nm_{10})(m_3 + m_6 + m_{10}) + \\ + 4m_2(m_3 + m_6 + m_{10}) + 2n(n-1)(m_3 + m_6 + m_{10})m_{10} - \\ - 2n(m_1 + 2m_2 + nm_{10})m_{10}\} \\ + (m_8 - m_9) \{(m_1 + 2m_2 + nm_{10})(m_3 + m_6 + m_{10}) + \\ + 4m_2(m_3 + m_6 + m_{10}) + \\ + 2n(n-1)(m_3 + m_6 + m_{10})m_{10} - 2n(m_1 + 2m_2 + nm_{10})m_{10}\}.$$

Na eenige transformatie vinden we:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9)}{x_1x_2(m_8 - m_9) + x_1(m_4 - m_5) + \{4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10}\}y}.$$

Op kleinen afstand van  $r$  in het veld der zure oplossingen wordt dit:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_5 + m_9)}{-x_1x_2m_9 - x_1m_5 + \{4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10}\}y}. \quad (145)$$

*Discussie van (145).* Kan deze formule een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$  opleveren? De eenige positieve term in den noemer is:



$$|4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10}|y,$$

als nl., daar  $y$  in het zure diagram negatief is,

$$4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10} < 0. \quad (146)$$

Daartoe moet de coëfficiënt van  $m_{10}$  negatief zijn. Eenige waarden van dezen coëfficiënt geeft het volgende tabelletje, waarin voor  $x_2$  weer de waarde 0,1 is aangenomen.

$n = 1$	$2n(nx_2 - 1) = -1,8$
$n = 2$	" = -3,2
$n = 3$	" = -4,2
$n = 4$	" = -4,8
$n = 5$	" = -5,0
$n = 6$	" = -4,8

De kleinste waarde vinden we voor  $n = 5$ . Voor die waarde zullen we (145) nader discussiëren.

De waarde van het eerste lid van (146) hangt, behalve van  $n$ , nog af van  $m_2$  en  $m_{10}$ ; deze grootheden hangen weer bijzonder af van de grootte der electrolytische dissociatie en van de dissociatie van het hydraat van  $MeR$  in water en anhydrisch zout. We zullen trachten een globale waarde dezer grootheden te berekenen onder gevariëerde aannamen. Den graad der electrolytische dissociatie nemen we weer gelijk boven 0,4. We hebben dan:

$$m_3 + m_{10} = 0,6x_2 = 0,06; m_6 = m_7 = 0,4x_2 = 0,04.$$

We zullen nu voor  $m_{10}$  waarden aannemen wisselende van 0,06 tot 0,00 (afwezigheid van dissociatie tot totale dissociatie van het zouthydraat). Ter berekening van de bijbehorende waarde van  $m_2$  hebben we dan de vergelijkingen:

$$\frac{m_1^2}{m_2s} = 0,24 \quad \text{en} \quad m_1 + 2m_2 + nm_{10} = x_1 = 0,9,$$

waarin

$$s = \Sigma m = m_1 + m_2 + 0,14.$$

Wij krijgen aldus het volgende overzicht:

Tabel I ter discussie van (145).

$$n = 5.$$

	$m_{10}$	$m_2$	$4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10}$	noemer
1	0,06	0,22	-0,21	$0,12m_9 - 0,69m_5$
2	0,05	0,24	-0,15	$0,06m_9 - 0,75m_5$
3	0,04	0,26	-0,10	$0,01m_9 - 0,80m_5$
4	0,03	0,27	-0,04	$-0,05m_9 - 0,86m_5$
5	0,02	0,29	+0,02	$-0,11m_9 - 0,92m_5$
6	0,01	0,31	0,07	$-0,16m_9 - 0,97m_5$
7	0,00	0,33	0,13	$-0,22m_9 - 1,03m_5$

De teller onzer breuk is

$$0,9 (m_5 + m_0);$$

daar  $m_5$  klein is ten opzichte van  $m_0$ , volgt uit bovenstaande cijfers, dat we in de gevallen 1—3 onzer tabel nog een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$  kunnen verwachten; in geen geval echter krijgen we een waarde die gelijk is aan één, die we, om overeenstemming te hebben met de experimenteële isotherme, zouden moeten krijgen. Bedenken we nog, dat we de gunstigste omstandigheden, om tot deze waarden te komen, onderstelden, nl. een kleine dissociatie van het zouthydraat in water en een waarde van  $n$ , die den positieven term<sup>1)</sup> in den noemer zoo groot mogelijk maakt, dan lijkt ons deze conclusie gewettigd: de aannahme van een zouthydraat is niet in staat rekenschap te geven van het verloop der isotherme van  $\text{NaCl}$ , zoo wij voor deze oplossingen de wetten der ideale vloeistoffen onderstellen.

Is de waarde  $n = 5$  onwaarschijnlijk, ten minste voor een hydraat, dat in noemenswaardige concentratie voorkomt, waarschijnlijker lijkt me de aanwezigheid van het hydraat  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dat bij lagere temperatuur uitkristalliseert. Het leek me daarom interessant, de waarde van den noemer van (145) ook te berekenen voor  $n = 2$ , onder overigens dezelfde aannamen. We krijgen:

Tabel II ter discussie van (145).

	$m_{10}$	$m_2$	$4m_2x_2 + 2n(nx_2 - 1)m_{10}$	noemer
1	0,05	0,29	- 0,08	- 0,01 $m_9$ - 0,82 $m_5$
2	0,05	0,29	- 0,04	- 0,05 $m_9$ - 0,86 $m_5$
3	0,04	0,30	- 0,01	- 0,08 $m_9$ - 0,89 $m_5$
4	0,03	0,31	+ 0,03	- 0,12 $m_9$ - 0,93 $m_5$
5	0,02	0,31	0,06	- 0,15 $m_9$ - 0,96 $m_5$
6	0,01	0,32	0,12	- 0,21 $m_9$ - 1,02 $m_5$
7	0,00	0,33	0,13	- 0,22 $m_9$ - 1,03 $m_5$

Natuurlijk kan ook de aanwezigheid van dit hydraat het verloop der isotherme niet verklaren, maar toch blijkt uit de tabel het volgende. De getallen sub 7 (gelijk die van tabel I onder hetzelfde nummer) zijn de

<sup>1)</sup> Een grootere waarde van  $n$  dan 5 veroorzaakt wel eene verkleining van  $m_2$ , maar deze verkleining wordt overtroffen door de vergrooting van den tweeden term in den coëfficiënt van  $y$ .

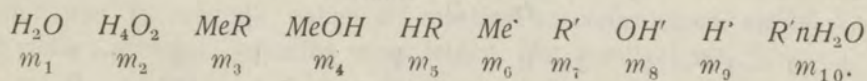


waarden, die we te substitueeren hebben in (130), welke formule geldt voor het geval de negen stoffen, die we eerst beschouwden, alleen aanwezig waren; nu blijkt uit de tabel (zoo we mogen aannemen, dat de grootheden  $m_5$  en  $m_9$  in de zes eerste gevallen niet veel zullen verschillen van dezelfde grootheden in het laatste), dat de aanwezigheid van het hydraat de absolute waarde van  $\frac{dy}{dx}$  grooter maakt m. a. w. de oplosbaarheidsvermindering door toevoeging van zuur vergroot.

We kunnen nu weer zonder meer eene formule opschrijven voor de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in de buurt van het punt  $r$  in het basische gedeelte van het diagram; deze heeft echter na het bovenstaande niets merkwaardigs meer; alleen zij er nog op gewezen, dat we hier spoediger overeenkomst hebben met de experimenteele isotherme van  $NaCl$ .

#### d. Hydraten der zout-ionen.

Onderstellen we vooreerst, dat er in de oplossing aanwezig is een ion van de formule:  $R'nH_2O$ . We hebben dan de tien volgende netto-componenten in de aangegeven hoeveelheden:



Voor de bruto-samenstelling vinden we:

in de basische oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_3 + m_9 + nm_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_5 + m_7 + m_{10} \\ x_3 &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 \\ &= m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_{10} \\ x_4 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

in de zure oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7 + m_{10}. \end{aligned} \right\}$$

Voor het geheele diagram hebben we:

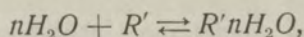
$$x = -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_6 - m_8 - nm_{10}$$

$$y = m_4 - m_5 + m_8 - m_9$$

$$m_6 + m_9 = m_7 + m_8 + m_{10}$$

$$m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_9 + nm_{10} = 1.$$

Als evenwichtsvergelijkingen hebben we weer zes vergelijkingen, die formeel dezelfde zijn als (121)—(126), benevens, corresponderend aan de reactie



de vergelijking

$$n\mu_1 + \mu_7 - \mu_{10} = 0.$$

We hebben weer elf vergelijkingen, die de isotherme in functie van  $x$  en  $y$  bepalen. Differentiatie dezer vergelijkingen geeft weer 11 lineaire vergelijkingen, waaruit we  $\frac{dy}{dx}$  kunnen berekenen.

We voeren de berekening weer alleen uit onder de vroeger gemaakte onderstellingen.

Bedenken we, dat

$$\Sigma n = s = 1 - m_2 + m_7 + m_8 - (n-1)m_{10},$$

dan is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D}, \text{ waarin:}$$

$$D = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -n \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & n \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & \frac{-1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} & \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & \frac{1}{s} & 0 & -\frac{n-1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_7} & \frac{n-n}{s} & \frac{n-n}{s} & 0 & \frac{n(n-1)}{s} - \frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$



$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -n \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & n \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} & \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & \frac{1}{s} & 0 & -\frac{n-1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_7} & -\frac{n}{s} & -\frac{n}{s} & 0 & \frac{n(n-1)}{s} & -\frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$

De ontwikkeling dezer determinanten is iets meer bewerkelijk dan die der vorige, omdat hier niet  $m_6 = m_7$  maar  $m_6 = m_7 + m_{10}$  te stellen is.

Het heeft me veel moeite gekost om de termen van  $D$  ten slotte zóó te groepeeren, dat het resultaat overzichtelijk was; het zal den lezer echter niet te moeilijk vallen dit resultaat te controleeren, als hij ziet, tot welken vorm de rekening moet leiden. Het resultaat is:

$$(m_1 m_2 m_3 m_6 m_7 m_{10} s) (m_4 m_5 m_8 m_9) D' = -2x_1 m_6 (m_4 + m_5 + m_8 + m_9),$$

en

$$(m_1 m_2 m_3 m_6 m_7 m_{10} s) (m_4 m_5 m_8 m_9) D = -2x_1^2 m_6 (m_4 - m_5) - 2nx_1 x_2 (m_8 + m_9) m_{10} - 2Am_6 y,$$

waarin

$$A = (m_1 + 6m_2) x_2 + n^2 x_2 (m_6 + m_7) \frac{m_{10}}{m_6} - nm_{10},$$

zoodat we hebben:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1 (m_4 + m_5 + m_8 + m_9)}{x_1^2 (m_4 - m_5) + nx_1 x_2 \frac{m_{10}}{m_6} (m_8 + m_9) + Ay}. \quad (147a)$$

Ter controle op onze rekening kan dienen, dat deze formule naar behooren tot (127) leidt, als we  $m_{10}$  gelijk nul stellen.

Op kleinen afstand van het punt  $r$  in het veld der zure oplossingen wordt dit:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1 (m_5 + m_9)}{-(x_1^2 + A) m_5 + (n x_1 x_2 \frac{m_{10}}{m_6} - A) m_9} \quad (147)$$

*Discussie.* We zullen deze formule discussiëren voor dezelfde gevallen, als we beschouwden bij de formule (145), die we kregen voor den invloed van een zouthydraat. We zullen dus bespreken het geval dat er zich 2 of 5 moleculen  $H_2O$  aan het ion  $R'$  binden; verder zullen we voor een reeks dissociatiegraden van dit hydraat de rekening doorvoeren. We hebben nu, als we den dissociatiegraad van  $MeR$  weer 0,4 stellen:

$$m_3 = 0,6x_2 = 0,06; \quad m_6 = 0,4x_2 = 0,04; \quad m_7 + m_{10} = m_9 = 0,04.$$

Ter berekening van  $m_2$  (en  $m_1$ ) hebben we weer dezelfde vergelijkingen als boven. We krijgen:

Tabel I ter discussie van (147).

	$n = 2.$					
	$m_{10}$	$m_2$	$m_1 + 6m_2$	$A$	$n x_1 x_2 \frac{m_{10}}{m_6}$	noemer
1	0,04	0,30	2,02	0,14	0,18	$0,04m_9 - 0,95m_5$
2	0,03	0,31	2,08	0,16	0,14	$-0,02m_9 - 0,97m_5$
3	0,02	0,31	2,10	0,18	0,09	$-0,09m_9 - 0,99m_5$
4	0,01	0,32	2,16	0,20	0,05	$-0,15m_9 - 1,01m_5$

Tabel II ter discussie van (147).

	$n = 5.$					
	$m_{10}$	$m_2$	$m_1 + 6m_2$	$A$	$n x_1 x_2 \frac{m_{10}}{m_6}$	noemer
1	0,04	0,26	1,74	0,07	0,45	$0,38m_9 - 0,88m_5$
2	0,03	0,27	1,83	0,13	0,34	$0,21m_9 - 0,94m_5$
3	0,02	0,29	1,96	0,17	0,23	$0,06m_9 - 0,98m_5$
4	0,01	0,31	2,09	0,20	0,11	$-0,09m_9 - 1,01m_5$

Vergelijken wij deze tabellen met de tabellen van (145) dan blijkt onmiddellijk: de invloed van de aanwezigheid van een ionenhydraat op de oplosbaarheidsverandering is veel grooter dan de invloed van een zouthydraat; vooral bij grootere concentraties van het hydraat doet zich deze invloed veel sterker gevoelen.

De aanwezigheid van een hydraat met 2 mol  $H_2O$  veroorzaakt alleen



als het zoo goed als niet in zijne componenten gedissociëerd is een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$ ; een hydraat met  $5H_2O$  veroorzaakt, behalve bij groote dissociatie, altijd een positieve waarde van  $\frac{dy}{dx}$ .

Volkomen overeenstemming met de experimenteele waarde wordt echter ook hier niet bereikt; mogelijk is echter de afwijking toe te schrijven aan de afwijking der werkelijke oplossing van de wetten der ideale vloeistoffen.

Beschouwen we nog de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  in de nabijheid van het punt  $r$  boven de  $X$ -as. Daar krijgen we:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_8)}{(x_1^2 + A)m_4 + (nx_1x_2\frac{m_{10}}{m_6} + A)m_8}. \quad (148)$$

Experimenteel werd voor  $\frac{dy}{dx}$  een negatieve waarde gevonden. Dat (148) nooit een negatieve waarde kan opleveren, blijkt als volgt. Met behulp der betrekkingen:

$$x_1 + x_2 = 1, \quad x_2 = m_3 + m_6, \quad x_1 = m_1 + 2m_2 + nm_{10},$$

kunnen we den noemer schrijven:

$$\begin{aligned} & |(m_1 + 6m_2)x_2 + n^2x_2\frac{m_7m_{10}}{m_6} + n(n-1)x_2m_{10}|(m_4 + m_8) + \\ & + x_1(m_1 + 2m_2)m_4 + nx_1\frac{m_3m_{10}}{m_6}m_8. \end{aligned}$$

In dezen vorm komt geen enkele negatieve term voor, zoodat  $\frac{dy}{dx}$  in dit geval steeds positief is. De aanname van een hydraat  $R'n_2HO$  kan dus de isotherme in het basische gedeelte van het diagram niet verklaren.

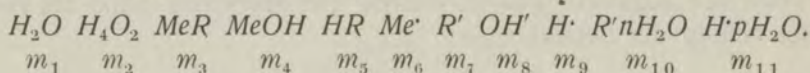
Uit de symmetrie der rekening volgt weer zonder meer: Een hydraat  $MenH_2O$  heeft op het verloop der isotherme in het diagram der oplossingen denzelfden invloed, dien een hydraat  $R'n_2HO$  heeft in het diagram der <sup>zure</sup> <sub>basische</sub> oplossingen. We kunnen dus onmiddellijk dit resultaat opschrijven:

Een hydraat  $MenH_2O$  verklaart de isotherme in het veld der zure oplossingen niet.

Een hydraat  $Me'nH_2O$  ( $n=2$ , vooral  $n=5$ ) kan een verklaring geven van het verloop der isotherme in het veld der basische oplossingen. (Men bedenke dat de hoek der raaklijn met de  $X$ -as daar weinig grooter is dan  $90^\circ$ ).

### e. Gelijkzijdige invloed van verschillende hydraten.

Boven brachten we in rekening den invloed, dien de aanwezigheid van telkens één hydraat op de waarde van  $\frac{dy}{dx}$  heeft; zijn er verschillende hydraten tegelijk aanwezig, wat wel waarschijnlijker is dan dat er slechts één in oplossing is, dan wordt de invloed op den loop der isotherme des te grooter. We zullen één voorbeeld hiervan uitwerken en kiezen daartoe de hydraten, die het meest invloed hebben op de waarde van  $\frac{dy}{dx}$ , nl. een hydraat  $R'nH_2O$  en een hydraat  $H'pH_2O$ . We onderstellen dus aanwezig de elf volgende nettocomponenten in de aangegeven hoeveelheden:



Voor de bruto-samenstelling vinden we in de basische oplossingen:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 + nm_{10} + (p+1)m_{11} \\ x_2 = m_3 + m_5 + m_7 + m_{10} \\ x_3 = m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{11} \\ \quad = m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_{10} \\ x_4 = 0, \end{array} \right\}$$

in de zure oplossingen:

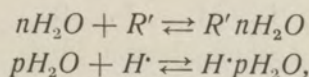
$$\left. \begin{array}{l} x_1 = m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 + nm_{10} + pm_{11} \\ x_2 = m_3 + m_4 + m_6 \\ x_3 = 0 \\ x_4 = -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 + m_{11} \\ \quad = -m_4 + m_5 - m_6 + m_7 + m_{10}. \end{array} \right\}$$

Voor het geheele diagram hebben we:

$$\begin{aligned} x &= -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_6 - m_8 - nm_{10} - pm_{11} \\ y &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{11} \\ m_6 + m_9 + m_{11} &= m_7 + m_8 + m_{10} \\ m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_6 + m_9 + nm_{10} + (p+1)m_{11} &= 1. \end{aligned}$$



Als evenwichtsvergelijkingen hebben we weer zes vergelijkingen, die formeel dezelfde zijn als (121)–(126), benevens, corresponderend aan de reacties



de vergelijkingen

$$\begin{aligned} n\mu_1 + \mu_7 - \mu_{10} &= 0 \\ p\mu_1 + \mu_9 - \mu_{11} &= 0. \end{aligned}$$

We hebben twaalf vergelijkingen, die de isotherme in functie van  $x$  en  $y$  bepalen. Differentiatie dezer vergelijkingen geeft twaalf lineaire vergelijkingen, waaruit we  $\frac{dy}{dx}$  kunnen berekenen.

We voeren de berekening alleen uit onder de vroeger gemaakte onderstellingen. Bedenken we dat

$$\Sigma m = s = 1 - m_2 + m_7 + m_8 - (n-1)m_{10} - pm_{11},$$

dan is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D},$$

waarin

$$D = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -n & -p \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & n & p+1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} & \frac{p}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} & \frac{p}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} & \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & \frac{1}{s} & 0 & -\frac{n-1}{s} & -\frac{p}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_7} & -\frac{1}{s} & -\frac{n}{s} & 0 & \frac{n(n-1)}{s} & -\frac{1}{m_{10}} & \frac{np}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_9} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_{11}} \end{vmatrix}$$

$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 & -n & -p \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & n & p+1 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} & \frac{p}{s} \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} & +\frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & -\frac{1}{s} & 0 & \frac{n-1}{s} & \frac{p}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} & \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & \frac{1}{s} & 0 & -\frac{n-1}{s} & -\frac{p}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n}{m_1} & \frac{n}{s} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_7} & -\frac{n}{s} & -\frac{n}{s} & 0 & \frac{n(n-1)}{s} & \frac{1}{m_{10}} & \frac{np}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_9} & 0 & -\frac{1}{m_{11}} \end{vmatrix}$$

Het resultaat van de ontwikkeling dezer determinanten is:

$$s \prod_{m=m_1}^{m=m_{11}} m D' = 2x_1 m_6 (m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{11}).$$

$$s \prod_{m=m_1}^{m=m_{11}} m D = 2x_1^2 m_6 (m_4 - m_5) + 2nx_1 x_2 m_{10} (m_8 + m_9 + m_{11}) + 4px_1 x_2 m_6 m_{11} + 2Am_6 y.$$

Hierin is

$$A = (m_1 + 6m_2) x_2 + n^2 x_2 (m_6 + m_7) \frac{m_{10}}{m_6} - nm_{10}.$$

Derhalve is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1 (m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{11})}{x_1^2 (m_4 - m_5) + nx_1 x_2 \frac{m_{10}}{m_6} (m_8 + m_9 + m_{11}) + Ay + 2px_1 x_2 m_{11}}.$$

Ter controle onzer rekening kunnen we opmerken, dat deze formule naar behooren voor  $m_{11} = 0$  overgaat in (147a) en voor  $m_{10} = 0$  en  $p = n$  in (142).

Voor een punt der isotherme in de nabijheid van  $r$  beneden de X-as gelegen krijgen we:



$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_5 + m_9 + m_{11})}{-(x_1^2 + A)m_5 + (nx_1x_2 \frac{m_{10}}{m_6} - A)m_9 + (nx_1x_2 \frac{m_{10}}{m_6} + 2px_1x_2 - A)m_{11}} \quad (149)$$

Voor de discussie dezer formule kunnen we de gegevens van de tabellen van (147) gebruiken, daar de hier voorkomende overeenkomstige grootheden dezelfde waarden hebben als de daar berekende. We krijgen dit overzicht.

Tabel I ter discussie van (149).

$$n = 2.$$

$m_{10}$	$m_2$	$m_1 + 6m_2$	$A$	$nx_1x_2 \frac{m_{10}}{m_6}$	noemer.	
1	0,04	0,30	2,02	0,14	0,18	$0,04m_9 - 0,95m_5 + (0,18p + 0,04)m_{11}$
2	0,03	0,31	2,08	0,16	0,14	$-0,02m_9 - 0,97m_5 + (0,18p - 0,02)m_{11}$
3	0,02	0,31	2,10	0,18	0,09	$-0,09m_9 - 0,99m_5 + (0,18p - 0,09)m_{11}$
4	0,01	0,32	2,16	0,20	0,05	$-0,15m_9 - 1,01m_5 + (0,18p - 0,15)m_{11}$

Tabel II ter discussie van (149).

$$n = 5.$$

$m_{10}$	$m_2$	$m_1 + 6m_2$	$A$	$nx_1x_2 \frac{m_{10}}{m_6}$	noemer.	
1	0,04	0,26	1,74	0,07	0,45	$0,38m_9 - 0,88m_5 + (0,18p + 0,38)m_{11}$
2	0,03	0,27	1,83	0,13	0,34	$0,21m_9 - 0,94m_5 + (0,18p + 0,21)m_{11}$
3	0,02	0,29	1,96	0,17	0,23	$0,06m_9 - 0,98m_5 + (0,18p + 0,06)m_{11}$
4	0,01	0,31	2,09	0,20	0,11	$-0,09m_9 - 1,01m_5 + (0,18p - 0,09)m_{11}$

Herinneren we ons de discussie van (143), welke formule we vonden voor het geval, dat alleen het hydraat  $H \cdot pH_2O$  aanwezig was; (in de aangehaalde formule dienen we dan  $n = p$  te stellen). Daar onderscheidten we twee gevallen; waren  $m_9$  en  $m_5$  tegenover  $m_{11}$  te verwaarloozen, dan moest  $p > 5$  zijn om overeenstemming met de experimenteele isotherme te krijgen; was  $m_9 = m_{11}$  (en konden we  $m_5$  tegenover beiden verwaarloozen) dan werd een waarde van  $p > 10$  vereischt.

Hier kan een kleinere waarde van  $p$  deze overeenstemming geven. Voor de waarden van tabel I is deze vereischte waarde van  $p$  niet veel kleiner; voor de waarden van II sub 1 is voldoende:

bij verwaarloozing van  $m_5$  en  $m_9$ :  $p = 3$ .

bij  $m_9 = m_{11}$  en verwaarloozing van  $m_5$ :  $p = 6$ .

Voor het basische diagram vinden we weer spoediger overeenstemming met het experiment als we in plaats van de hier beschouwde hydraten de verbindingen  $Me \cdot nH_2O$  en  $OH \cdot pH_2O$  beschouwen.

Hieruit blijkt genoegzaam, dat eene aanname van meerdere hydraten

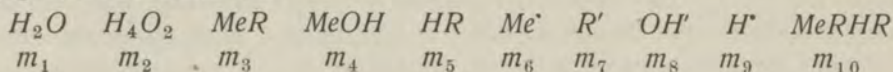
de isotherme geheel kan verklaren. Om het bestaan dezer hydraten waarschijnlijker te maken en hunne constitutie te achterhalen, zijn echter onderzoekingen van verschillenden aard noodig, b.v., om ons tot heterogene evenwichten te bepalen: vergelijking der onderlinge oplosbaarheidsbeïnvloeding van zouten van het zuur *HR* of van de base *MeOH* en van den invloed van andere sterke zuren en basen op de oplosbaarheid hunner zouten. Hierbij verlieze men echter niet uit het oog, dat ook de afwijking der oplossingen van de wetten der ideale vloeistoffen haar invloed heeft.

### F. Invloed van zure en basische zouten.

De hydraten, die we boven beschouwden, hadden (bij ideale vloeistoffen) in meerdere of mindere mate dezen invloed, dat de raaklijn aan de isotherme een grooteren hoek met de *X*-as maakt, dan wanneer zij niet aanwezig waren, m. a. w., gelijk we spoedig nog nader zullen zien, de oplosbaarheidsvermindering van *MeR* door toevoeging van zuur of base is bij aanwezigheid dezer hydraten grooter, dan bij hunne afwezigheid. Een geheel anderen invloed hebben we, gelijk (bij niet-ideale vloeistoffen) bekend is, bij vorming van zure zouten. Dan is de oplosbaarheidsvermindering door toevoeging van zuur kleiner en kan zelfs plaats maken voor oplosbaarheidsvermeerdering.

In overeenstemming met het boven behandelde geschiedt de berekening dezer evenwichten als volgt.

Stel dat in oplossing aanwezig zijn de volgende stoffen in de aangegeven hoeveelheden:



Voor de bruto-samenstelling vinden we:

in de basische oplossingen:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_5 + m_9 + m_{10} \\ x_2 &= m_3 + m_5 + m_7 + 2m_{10} \\ x_3 &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{10} \\ &= m_4 - m_5 + m_6 - m_7 - m_{10} \\ x_4 &= 0, \end{aligned} \right\}$$

in de zure oplossingen:

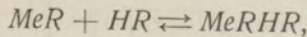
$$\left. \begin{aligned} x_1 &= m_1 + 2m_2 + m_4 + m_8 \\ x_2 &= m_3 + m_4 + m_6 + m_{10} \\ x_3 &= 0 \\ x_4 &= -m_4 + m_5 - m_8 + m_9 + m_{10} \\ &= -m_4 + m_5 - m_6 + m_7 + m_{10}. \end{aligned} \right\}$$



Voor het geheele diagram hebben we:

$$\begin{aligned}x &= -m_1 - 2m_2 + m_3 + m_7 - m_9 + m_{10} \\y &= m_4 - m_5 + m_8 - m_9 - m_{10} \\m_6 + m_9 &= m_7 + m_8 \\m_1 + 2m_2 + m_3 + m_4 + m_5 + m_7 + m_8 + 2m_{10} &= 1.\end{aligned}$$

Als evenwichtsvergelijkingen hebben we weer zes vergelijkingen, die formeel dezelfde zijn als (121)–(126), benevens, corresponderend aan de reactie



de vergelijking

$$\mu_{10} - \mu_3 - \mu_5 = 0.$$

We hebben weer elf vergelijkingen, die de isotherme in functie van  $x$  en  $y$  bepalen. Differentiatie dezer vergelijkingen geeft weer elf lineaire vergelijkingen, waaruit we  $\frac{dy}{dx}$  kunnen berekenen.

We voeren de berekening weer alleen uit onder de vroeger gemaakte onderstellingen. Bedenken we dat:

$$\Sigma m = s = 1 - m_2 + m_6 + m_9 - m_{10},$$

dan is

$$\frac{dy}{dx} = \frac{D'}{D},$$

waarin

$$D = \begin{vmatrix} 0 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{s} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{m_6} + \frac{1}{s} & -\frac{1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} & -\frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_3} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$

$$D' = \begin{vmatrix} 1 & -1 & -2 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & \frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & \frac{2}{m_1} & -\frac{1}{m_2} + \frac{1}{s} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{s} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{s} & \frac{1}{m_3} & 0 & 0 & \frac{-1}{m_6} + \frac{1}{s} & \frac{-1}{m_7} & 0 & \frac{1}{s} & -\frac{1}{s} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_4} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_8} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_9} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{1}{m_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{m_{10}} \end{vmatrix}$$

Het resultaat luidt

$$s \prod_{m=m_1}^{m=m_{10}} m D' = -2x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10}),$$

$$s \prod_{m=m_1}^{m=m_{10}} m D = -2x_1(m_4 - m_5) - 2x_1x_2(m_8 - m_9 - m_{10}) + 6x_1^2m_{10} - 8m_2x_2y.$$

zoodat we krijgen:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_4 + m_5 + m_8 + m_9 + m_{10})}{x_1(m_4 - m_5) + x_1x_2(m_8 - m_9 - m_{10}) - 3x_1^2m_{10} + 4m_2x_2y}.$$

Voor het veld der zure oplossingen in de nabijheid van  $r$  wordt dit:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x_1(m_5 + m_4 + m_{10})}{-(x_1 + 4m_2x_2)m_5 - x_1x_2m_9 - (x_1x_2 + 3x_1^2 + 4m_2x_2)m_{10}}.$$

De aanwezigheid van een zuur zout maakt derhalve de absolute waarde van den noemer grooter;  $\frac{dy}{dx}$  is dus in absolute waarde kleiner dan voor een systeem waarin ceteris paribus geen zuur zout wordt gevormd; m. a. w. de oplosbaarheidsvermindering is in een systeem zonder zuur zout grooter. Let men op de betrekkelijk groote waarde van den coëfficiënt van  $m_{10}$  in den noemer, dan ziet men in, dat de hoeveelheid  $m_{10}$  niet bijzonder groot behoeft te zijn om zelfs oplosbaarheidsvermeerdering te veroorzaken. Bij een stelsel, als dat wat we reeds herhaaldelijk



beschouwden ( $NaCl$ ), waar de oplosbaarheidsvermindering door toevoeging van zuur zoo groot is, kan men dus de vorming van het zuur zout in oplossing, zoo zij al bestaat,<sup>1)</sup> voor zeer klein houden.

Den invloed, dien de vorming van zure zouten heeft in het diagram der zure oplossingen, heeft de vorming van basische zouten in het veld der basische oplossingen. Deze invloed is uit het vorige zonder moeite af te leiden.

### G. Samenvatting der in dit hoofdstuk verkregen resultaten.

Doel van het in dit hoofdstuk meegedeelde onderzoek was: eene verklaring te vinden van de gedaante der isotherme van een zout in oplossingen met overmaat zuur en base, in eene graphische voorstelling, die zoowel zure als basische oplossingen omvat, in de nabijheid van het punt, dat de zuiver waterige oplossing voorstelt.

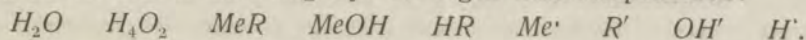
De experimenteele isotherme van  $NaCl$  bij  $30^\circ$  heeft in dit punt twee raaklijnen, wat, ten minste schijnbaar, wijst op eene discontinuïteit tusschen beide gedeelten van het stelsel, het zure en het basische.

De berekening der raaklijn met behulp van de theorie der  $\zeta$ -functie voor stelsels met reageerende componenten toonde aan:

1<sup>o</sup>. dat de isotherme in het punt in kwestie slechts ééne raaklijn heeft; dat zich dus ook hierin de continuïteit tusschen beide deelen van het stelsel uit;

2<sup>o</sup>. dat de experimenteele isotherme er echter practisch moet uitzien, als had zij twee raaklijnen in het bedoelde punt. De oorzaak van dit verschijnsel is te zoeken in de enorm geringe dissociatie van  $H_2O$  in zijne ionen en de groote dissociatie van sterke zuren en basen.

De methode, die gevolgd werd om dit te onderzoeken bestond hierin, dat het stelsel vergeleken werd met een denkbeeldig stelsel, dat van het werkelijke alleen hierin verschilt, dat  $H$ - en  $OH$ -ionen er niet naast elkaar kunnen bestaan. Dit bewijs werd geheel uitgewerkt voor het geval in het stelsel aanwezig zijn de negen nettocomponenten:



Het bewijs voor stelsels, waarin meer nettocomponenten optreden is zonder meer uit dit eenvoudige geval duidelijk.

Qualitatief is aldus rekenschap gegeven van het eigenaardige verloop der isotherme, zonder dat we eenige beperkende onderstel-

<sup>1)</sup> Volgens Berthelot [A. Ch. (5) 23, 99.] bestaat  $NaCl.HCl$  waarschijnlijk.

ling invoerden, behalve dat we te doen hebben met zouten van sterke basen en zuren.

In de onderstelling, dat we met ideale vloeistoffen te doen hebben, konden we het verloop der isotherme in de nabijheid van het punt in kwestie berekenen. Als dus de vloeistoffen ideale waren, zouden we kunnen besluiten:

De negen eerst aangenomen nettocomponenten gaven geen reenschap van het verloop der isotherme van  $NaCl$ .

De aanname van hydraten van het zout of van het zuur of de base kon desnoods wel een resultaat geven, dat dichter kwam bij de experimentele gegevens, maar was nog niet in staat deze te verklaren.

De aanname van een hydraat van het zoutanion (voor de zure) en vooral van het zoutkation (voor de basische oplossingen) gaven reeds betere overeenkomst met het experiment.

De aanname van een hydraat van  $OH$ -ion gaf voor de basische oplossingen overeenstemming met de gegevens van het experiment; de aanname van een hydraat van  $H$ -ion deed dit eveneens, mits het hydraat veel (meer dan 5 of zelfs 10 mol)  $H_2O$  bevatte.

De aanwezigheid van verschillende hydraten tegelijk verklaart de experimentele gegevens reeds bij lager gehalte der hydraten aan  $H_2O$ .

Bovenstaande conclusies zijn alleen juist in de onderstelling, dat de oplossing van  $NaCl$  een ideale vloeistof is. Nu bestaat natuurlijk de mogelijkheid, dat een geringer aantal en eenvoudiger componenten in de niet-ideale vloeistof reeds voldoende zijn, om het praktische verloop der isotherme te veroorzaken. Toch lijkt ons het boven uitgevoerde onderzoek niet nutteloos. Want, bestaat er bij de eenvoudigste aanname (de negen eerst aangenomen componenten) een groot verschil tusschen het berekende en het experimentele verloop der isotherme, gelijk dit boven het geval was, en wordt dit verschil veel geringer of zelfs nul bij de aanname van hydraten, wier bestaan om andere redenen reeds waarschijnlijk is, dan kan men met recht tot het bestaan van hydraten in de oplossing besluiten. Door het onderzoeken van meerdere dergelijke heterogene evenwichten kan misschien de keuze tusschen verschillende hydraten tot een enkel bepaald worden. Tot een betere kennis van de constitutie der oplossingen van electrolyten zullen onderzoekingen, volgens verschillende methodes verricht, moeten samenwerken. Daartoe kunnen materiaal leveren onderzoekingen in homogene stelsels als b.v. bepaling der overvoeringsgetallen en loopsnelheden in waterige oplossing, waarin nog andere stoffen (alcohol, pyridine enz.) aanwezig zijn, spectro-photometrisch onderzoek van zoutoplossingen, dichtheidsbepalingen enz.; gelijk we boven zagen, kunnen ook heterogene evenwichten materiaal leveren, om tot beter inzicht in de constitutie van waterige zoutoplossingen te komen; andere heterogene evenwichten dan de hier besprokene komen natuurlijk ook in aanmerking.

Verder werd nog de invloed van zure en basische zouten onderzocht. Komen deze in een stelsel voor, dan kan de allure der isotherme in het punt  $r$  totaal veranderen; inplaats van oplosbaarheidsvermindering kan oplosbaarheidsvermeerdering intreden.



Zouten van zwakke zuren of basen vertoonen in hunne isothermen niet de eigenaardige discontinuïteit, die we hier onderzochten. De discontinuïteit komt hiervandaan, dat bij den overgang van de basische naar de zure oplossingen (in het punt  $r$ ) de hoeveelheid  $H$ -ionen zeer snel groot wordt, waardoor de  $OH$ -ionen zeer snel verdwijnen; het omgekeerde gebeurt bij het toevoegen van base. Hebben we daarentegen een zout b.v. van een zwak zuur in eene oplossing, die neutraal reageert (dus bij overmaat zuur) en voegen we meer zuur toe, dan groeit de hoeveelheid  $H$ -ion veel langzamer aan en verdwijnt dus ook het  $OH$ -ion veel langzamer. Voegen we omgekeerd basis toe, dan groeit ook de hoeveelheid  $OH$ -ion langzamer aan; immers de eerste hoeveelheden  $OH$ -ion verbruiken  $H$ -ion, maar dit wordt door verdere dissociatie van het zuur telkens opnieuw geleverd en de oplossing moet zich verder het neutrale punt verwijderen, voor dat alle  $H$ -ion practisch verbruikt is; de discontinuïteit is daardoor verdwenen.

#### H. Nadere beschouwing der oplosbaarheidsbeïnvloeding.

Herhaaldelijk wezen we reeds op het verband tusschen de grootheid  $\frac{dy}{dx}$  en de oplosbaarheidsverandering; dit verband zullen we nader beschouwen. Het begrip oplosbaarheid is voor verschillende definities vatbaar. Vooreerst zullen we bij deze beschouwing alleen in het oog vatten de oplosbaarheid eener vaste phase van constante samenstelling in eene vloeibare phase; dan kan men oplosbaarheid noemen: de concentratie der verzadigde oplossing. Daar men nu verschillende grootheden als concentratie kan nemen, krijgen we ook verschillende opvattingen van het begrip oplosbaarheid. Men dient dus goed in het oog te houden, wat men in ieder bijzonder geval onder concentratie verstaat; eenzelfde verschijnsel kan volgens de eene opvatting een oplosbaarheidsvermeerdering, volgens eene andere een oplosbaarheidsvermindering zijn.

Voor concentratie<sup>1)</sup> neemt men vaak: de hoeveelheid opgeloste stof per eenheid van volume; deze definitie, die voor verdunde oplossingen haar waarde heeft, lijkt ons voor oplossingen van willekeurige concentratie minder geschikt en wij zullen ze verder niet gebruiken.

Men kan verder concentratie noemen:

1<sup>o</sup>. de bruto-gewichtshoeveelheid (in grammoleculen) der opgeloste stof per bruto-éénheid van gewicht (in grammoleculen) *der oplossing*.

<sup>1)</sup> Zie Abegg, Zeitschr. Phys. Chem. 15, 248.

2<sup>o</sup>. de bruto-gewichtshoeveelheid (in grammoleculen) der opgeloste stof per bruto-éénheid van gewicht (in grammoleculen) van *het oplosmiddel*.

Als oplosmiddel kan men in ternaire stelsels, als de opgeloste stof (de vaste phase) een component is, beschouwen:

- a. één der twee andere componenten (b.v.  $H_2O$ ),
- b. een mengsel der andere componenten.

De definitie 1) is in zooverre de meest rationeele, dat daarin de gelijkwaardigheid der drie componenten uitkomt; de definitie 2a is alleen geschikt voor oplossingen, waarin de hoeveelheid oplosmiddel niet te klein is; volgens 2b kan men òf een mengsel van bepaalde samenstelling (of eene verbinding) als oplosmiddel beschouwen, waarbij dan de overmaat van een der beide componenten van het oplosmiddel ook „in oplossing” is, òf wel de totale hoeveelheid der beide andere componenten, wier verhouding dan veranderlijk is.

Er is nog meer dan ééne andere keuze van het oplosmiddel mogelijk, maar we kunnen deze gevoeglijk buiten beschouwing laten.

In plaats van moleculaire eenheden kunnen we ook gewone massa-eenheden nemen; we krijgen dan resultaten, die alleen numerisch van de resultaten der bovenstaande beschouwingen verschillen. ROTHMUND <sup>1)</sup> keurt het invoeren van moleculaire eenheden, ten minste voor het oplosmiddel, af, omdat men gewoonlijk den moleculairen toestand van het oplosmiddel niet kent; dit bezwaar geldt echter blijkbaar niet, wanneer men, gelijk wij doen, bruto-hoeveelheden beschouwt.

Men kan ook, theoretisch ten minste, van eene netto-oplosbaarheid spreken en kan b.v. in ons geval als zoodanig invoeren de hoeveelheid ongedissociëerd  $MeR$  in de netto-éénheid van hoeveelheid verzadigde oplossing, d. w. z. zooveel oplossing, dat de som der aantallen grammoleculen der nettocomponenten gelijk één is; bij ideale vloeistoffen is de netto-oplosbaarheid alleen afhankelijk van temperatuur en drukking, onafhankelijk van de samenstelling. Practisch zou echter deze beschouwing niet door te voeren zijn, omdat hier het bezwaar van ROTHMUND in volle kracht geldt.

We zullen onze drie definities 1, 2a en 2b (laatste geval) analytisch formuleeren. De bruto-hoeveelheden onzer componenten

	$H_2O$	$MeR$	$MeOH$	$HR$	
zijn resp.	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	mol.

Noemen we de oplosbaarheid  $\xi$ , dan vinden we: volgens 1):

$$\xi = x_2,$$

volgens 2a), als  $H_2O$  oplosmiddel is:

$$\xi = \frac{x_2}{x_1},$$

<sup>1)</sup> Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. Bredig's Handbuch der Angew. Phys. Chem. Bd. VII. pg. 4 (1907).



volgens 2b) voor de basische oplossingen:

$$\xi = \frac{x_2}{x_1 + x_3},$$

voor de zure oplossingen:

$$\xi = \frac{x_2}{x_1 + x_4}.$$

Bij bepaalde  $T$  en  $p$  hangt  $\xi$  af van één onafhankelijk veranderlijke. Immers, we hebben alleen te doen met verzadigde oplossingen; de verzadigingskromme heeft tot vergelijking:

$$f(x, y) = 0,$$

waarin, gelijk we boven zagen:

$$x = x_2 - x_1 \quad y = x_3 - x_4,$$

terwijl verder:

$$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$$

en voor de basische oplossingen

$$x_4 = 0,$$

voor de zure

$$x_3 = 0.$$

We hebben dus 5 vergelijkingen met 6 veranderlijken; er is dus één onafhankelijk veranderlijke.

*Graphische behandeling der oplosbaarheidsbeïnvloeding.* Om dit probleem graphisch te behandelen, zoeken we de meetkundige plaats van die punten van het diagram, die oplossingen voorstellen van gelijke concentratie aan  $MeR$ , waarvoor dus geldt:

volgens 1)  $x_2 = c,$

volgens 2a)  $\frac{x_2}{x_1} = c,$

volgens 2b)  $\frac{x_2}{x_1 + x_3} = c$  of  $\frac{x_2}{x_1 + x_4} = c,$

waarin  $c$  telkens een constante voorstelt.

De laatste twee gevallen verschillen niet van het eerste; immers, daar  $x_1 + x_3 = 1 - x_2$  of  $x_1 + x_4 = 1 - x_2$ , kunnen we schrijven:

$$\frac{x_2}{1 - x_2} = c$$

of  $x_2 = \text{constant},$

zoodat we tot het eerste geval zijn teruggekeerd.

Behandelen we dit geval het eerst.

We hebben dus de vergelijkingen

$$x_2 = c; \quad x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1; \quad x_2 - x_1 = x; \quad x_3 - x_4 = y,$$

terwijl verder

voor basische oplossingen  $x_4 = 0$  <sup>1)</sup>

„ zure „ „  $x_3 = 0$ .

Eliminatie van  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  en  $x_4$  geeft:

voor basische oplossingen  $y = x + 1 - 2c$

„ zure „ „  $y = -x - (1 - 2c)$ .

De gezochte meetkundige plaats bestaat dus uit twee rechten, die elkaar in een punt der  $X$ -as snijden en waarvan de ééne, die in het veld der basische oplossingen ligt, een hoek van  $45^\circ$ , de tweede, in het veld der zure oplossingen, een hoek van  $-45^\circ$  met het positieve gedeelte der  $X$ -as maakt. Oplossingen uit het veld links van dit lijnenpaar bevatten minder, oplossingen rechts meer dan  $c$  mol zout.

Nemen we nu een willekeurig punt der isotherme b.v. in het veld der basische oplossingen; de lijn door dit punt, die een hoek van  $45^\circ$  met de  $X$ -as maakt, geeft de basische oplossingen aan, die evenveel  $MeR$  bevatten; maakt de raaklijn een grooteren hoek met de  $X$ -as, dan brengt toevoeging van base de verzadigde oplossing<sup>2)</sup> in het gebied der vloeistoffen, die minder  $MeR$  bevatten; we hebben dus oplosbaarheidsvermindering; maakt de raaklijn een kleineren hoek met de  $X$ -as, dan is oplosbaarheidsvermeerdering het gevolg van de toevoeging van basis. Hetzelfde geldt, mutatis mutandis, voor het veld der zure oplossingen.

We hebben dus:

in de basische oplossingen:

$\frac{dy}{dx} > 1$  wijst op oplosbaarheidsvermindering

of „  $< 0$  „ „ „ „

$\frac{dy}{dx} < 1$  en  $> 0$  wijst op oplosbaarheidsvermeerdering,

in de zure oplossingen:

$\frac{dy}{dx} < -1$  of  $> 0$  wijst op oplosbaarheidsvermindering

$\frac{dy}{dx} > -1$  en  $< 0$  „ „ oplosbaarheidsvermeerdering.

Deze zijn de regels, die we boven hebben toegepast.

<sup>1)</sup> Men kan het diagram ook op andere wijze in twee helften splitsen; de rekening is een weinig anders, het resultaat hetzelfde.

<sup>2)</sup> 't Is mogelijk, dat er dan om de oplossing na toevoeging der base verzadigd te houden,  $MeR$  in oplossing moet gaan. Toch hebben we oplosbaarheidsvermindering, omdat de hoeveelheid  $MeR$  per eenheid vloeistof kleiner is.



Zoeken we nu ook volgens de tweede definitie van concentratie de meetkundige plaats der punten, die oplossingen voorstellen van gelijke concentratie aan  $MeR$ . We hebben uit de vergelijkingen:

$$\frac{x_2}{x_1} = c, \quad x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1,$$

$$x_2 - x_1 = x, \quad x_3 - x_4 = y$$

en

$$x_4 = 0 \quad \text{voor de basische vloeistoffen}$$

$$x_3 = 0 \quad \text{voor de zure vloeistoffen,}$$

$x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  en  $x_4$  te elimineeren.

Het resultaat is voor de basische oplossingen:

$$y = x \frac{1+c}{1-c} + 1,$$

voor de zure oplossingen:

$$y = -x \frac{1+c}{1-c} - 1.$$

De gezochte meetkundige plaats bestaat dus uit twee rechten, die elkaar in een punt der  $X$ -as snijden en waarvan de eene, die in het veld der basische oplossingen ligt, gaat door het punt  $(0, 1)$  (het punt dat de zuivere basis voorstelt), de andere, in het veld der zure oplossingen, door het punt  $(0, -1)$  (het punt, dat het zuivere zuur voorstelt). Dit lijnenpaar verdeelt het diagram weer in twee deelen; het linksche stelt oplossingen voor, wier concentratie kleiner is dan  $c$ , het rechtsche de oplossingen, wier concentratie grooter is dan  $c$ .

Tot dit resultaat komt men ook door de volgende eenvoudige beschouwing. Nemen we een willekeurig punt in het diagram, b.v. boven de  $X$ -as gelegen, en verbinden we dit met het punt  $MeOH$ ; bij toevoeging van base aan de oplossing verplaatst zich het figureerende punt langs deze lijn naar  $MeOH$ ; bij deze toevoeging blijft de concentratie d. i. de verhouding  $\frac{x_2}{x_1}$  dezelfde; de lijn stelt dus voor oplossingen van gelijke concentratie.

Het verband tusschen  $\frac{dy}{dx}$  en de oplosbaarheidsbeïnvloeding is weer gemakkelijk te overzien; nemen we een punt der isotherme boven de  $X$ -as gelegen; maakt de raaklijn een grooteren hoek met de  $X$ -as dan de lijn die het punt met  $MeOH$  verbindt, dan hebben we oplosbaarheidsvermindering bij toevoeging van base; is deze hoek kleiner, dan hebben we oplosbaarheidsvermeerdering; bij deze definitie van oplosbaarheid

moet de hoek der raaklijn met de  $X$ -as, willen we nog oplosbaarheidsvermindering hebben, des te grooter zijn, naarmate de oplosbaarheid zelve grooter is. Iets dergelijks geldt mutatis mutandis voor de zure oplossingen.

Het verschil tusschen deze definitie van oplosbaarheid en de eerste, waarop we reeds meermalen gewezen hebben, is nu ook duidelijk; nemen we een punt der isotherme en trekken we de raaklijn en de twee lijnen, die volgens onze beide definities oplossingen van gelijke concentratie voorstellen (deze lijnen vallen alleen samen bij eene oplosbaarheid = 0); ligt nu de raaklijn tusschen beide lijnen in (d. w. z. in den scherpen hoek, dien beide lijnen vormen) dan hebben we bij toevoeging van base volgens de eerste definitie oplosbaarheidsvermindering volgens de tweede oplosbaarheidsvermeerdering.

De graphische afleidingen ter oplossing van verschillende problemen zijn in dit diagram in het algemeen dezelfde als in het gewone gelijkzijdige-driehoeksdiagram voor ternaire stelsels.<sup>1)</sup> Op ééne eigenaardigheid, waarop men bij deze graphische afleidingen stoot en die op het eerste gezicht bevreemdend kan zijn, maar bij nader inzicht toch zeer verklaarbaar is, wil ik de aandacht nog vestigen. Nemen we een punt  $P$  van de isotherme van  $MeR$ , dat in het veld der basische oplossingen links van de  $Y$ -as gelegen is; verbinden we dit punt met de punten  $\overline{HR}$  en  $\overline{MeOH}$ . Nu ligt de raaklijn in  $P$  aan de isotherme òf wel geheel links van de lijnen  $\overline{PHR}$  en  $\overline{PMeOH}$  òf wel in het verlengde van een van beide lijnen òf wel binnen den hoek, dien beide lijnen met elkaar maken; geheel rechts van beide lijnen kan de raaklijn niet liggen. In het eerste geval komt het figureerende punt langs beide lijnen op heterogeen gebied: toevoeging èn van zuur èn van base veroorzaakt uitkristalliseeren van zout. In de twee andere gevallen komt het figureerende punt slechts langs één dezer twee lijnen op heterogeen gebied: één der twee componenten, zuur of base, doet zout uitkristalliseeren, de andere doet zout in oplossing gaan (3e geval) of veroorzaakt noch oplossing noch kristallisatie. (2e geval). Het figureerende punt kan niet langs beide lijnen op homogeen gebied komen; beide componenten kunnen dus nooit tegelijk zout in oplossing doen gaan. Hetzelfde geldt voor een punt links van de  $Y$ -as in het veld der zure oplossingen. We hebben dus dezen regel:

Ligt het figureerende punt eener verzadigde oplossing links van de  $Y$ -as, dan kunnen zuur en base nooit tegelijk zout in oplossing doen gaan; beiden kunnen wel tegelijk zout doen uitkristalliseeren; heeft een van beide stoffen geen invloed op het oplossen of uitkristalliseeren van zout, dan veroorzaakt de andere kristallisatie.

Op analoge wijze leiden wij den volgenden regel af:

Ligt het figureerende punt eener verzadigde oplossing rechts van de  $Y$ -as, dan kunnen zuur en base nooit tegelijk zout doen uitkristalliseeren; beiden kunnen wel tegelijk zout in oplossing doen gaan; heeft één van beide stoffen geen invloed op het

<sup>1)</sup> Zie Schreinemakers, Heterog. Gleichgew. III, 1, pg. 7 vgg. en de daar aangehaalde verhandelingen.



oplossen of uitkristalliseeren van zout, dan doet de andere zout in oplossing gaan.

Verder hebben we dezen regel:

Ligt het figureerende punt eener verzadigde oplossing op de  $Y$ -as, dan veroorzaakt één van beide stoffen, zuur of base, kristallisatie van het zout, de andere doet zout in oplossing gaan of wel beide stoffen veroorzaken noch oplossen noch uitkristalliseeren van zout.<sup>1)</sup>

Deze regels kunnen op het eerste gezicht iets bevreemdends hebben, toch zijn zij zeer verklaarbaar. Stellen we, om dit in te zien, dat het punt  $P$  ligt links van de  $Y$ -as in het veld der basische oplossingen, en dat toevoeging van één der componenten, stel  $MeOH$ , zout in oplossing doet gaan; nu moet volgens onzen eersten regel toevoeging van  $HR$  noodzakelijk zout doen uitkristalliseeren. Dat dit inderdaad het geval is, blijkt aldus: toevoegen van  $MeOH$  doet, volgens de onderstelling, zout oplossen, wegnemen van  $MeOH$ , zonder meer, doet dus zout uitkristalliseeren. Wat gebeurt er nu bij toevoegen van eene hoeveelheid, stel  $dn$  mol, zuur? Dan hebben er in de bruto-samenstelling twee veranderingen plaats; vooreerst: er ontstaan  $dn$  mol  $MeR + dn$  mol  $H_2O$ ; ten tweede: er verdwijnen  $dn$  mol  $MeOH$ .

Gaan we den invloed van beide veranderingen op de kristallisatie of oplossing van  $MeR$  na. Wat den eersten factor betreft: daar we links van de  $Y$ -as zijn, is in de oplossing de verhouding  $H_2O: MeR$  grooter dan 1; er is dus meer dan één mol  $H_2O$  noodig, om één mol  $MeR$  in oplossing te houden; nu ontstaan er naast  $dn$  mol  $MeR$  slechts  $dn$  mol  $H_2O$ , te weinig om het gevormde  $MeR$  in oplossing te houden; dit moet dus gedeeltelijk uitkristalliseeren. De tweede factor was het verdwijnen van  $dn$  mol  $MeOH$ ; we zagen reeds, dat dit alleen eveneens kristallisatie van  $MeR$  veroorzaakt. Beide factoren werken in dezelfde richting en het resultaat van de toevoeging van  $HR$  is: uitkristallisatie van  $MeR$ .

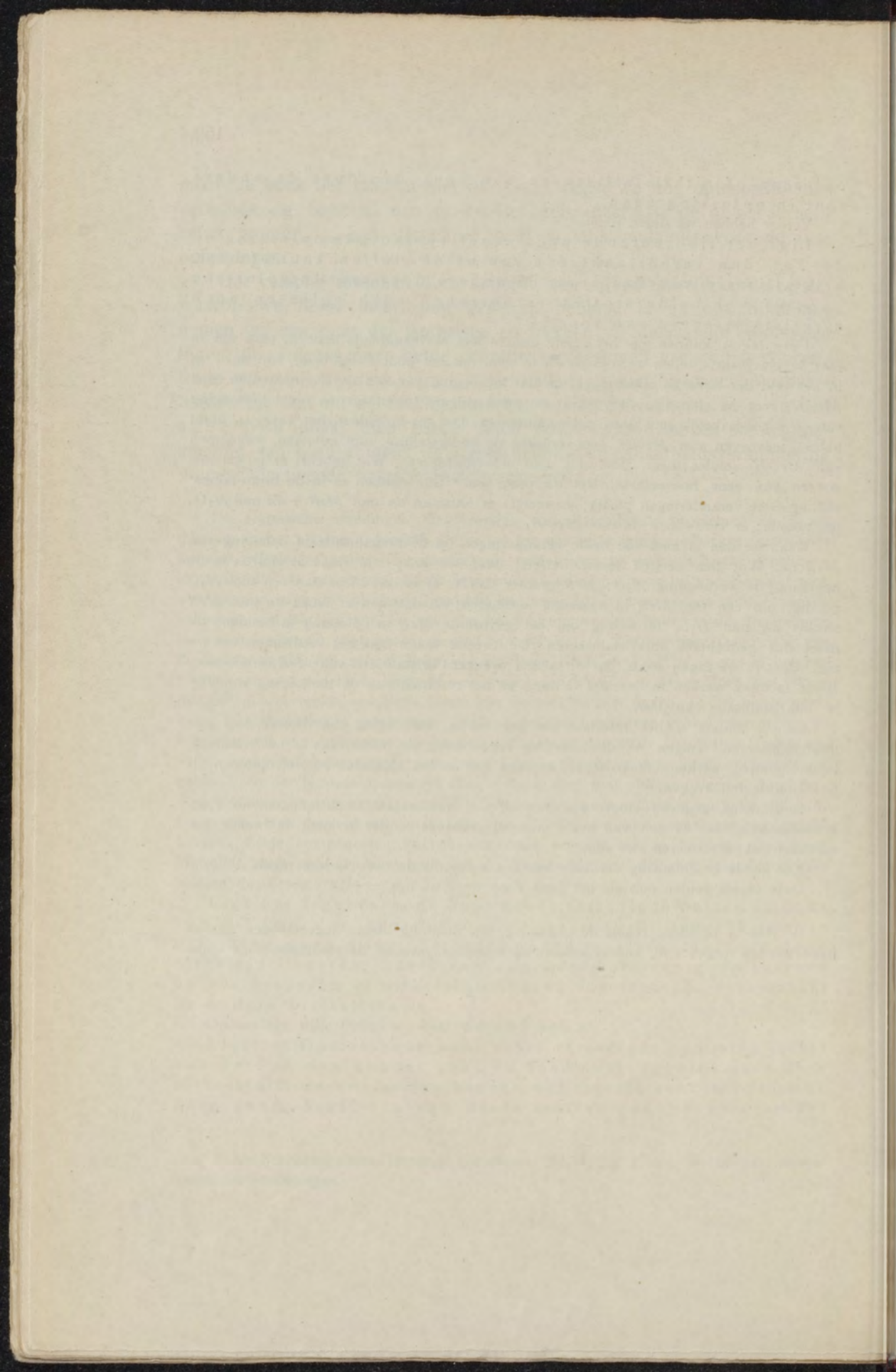
Geheel anders is het resultaat als gegeven is: toevoeging van  $MeOH$  doet zout uitkristalliseeren. Volgen we dan dezelfde redeneering als boven, dan is het resultaat; beide factoren werken elkaar tegen en men kan in het algemeen zowel oplossen als uitkristalliseeren krijgen.

Is eindelijk gegeven: toevoegen van  $MeOH$  veroorzaakt noch oplossen noch uitkristalliseeren, dan is een van beide factoren eveneens zonder invloed, de tweede veroorzaakt uitkristalliseeren van zout.

Een zelfde beschouwing verklaart mutatis mutandis de twee andere regels.

Deze regels gelden ook als het punt  $P$  op de  $X$ -as ligt.

<sup>1)</sup> Het is bij deze regels de bedoeling, dat oneindig kleine hoeveelheden zuur of basis worden toegevoegd, anders kunnen in sommige gevallen de resultaten anders zijn.





## STELLINGEN.

STELLINGMA



## STELLINGEN.

---

### I.

De bewering van NERNST (Theor. Chem.<sup>5</sup> pag. 24), dat „alle Forscher, denen es nicht sowohl darauf ankam, vorhandene Resultate mathematisch aufzupolieren, sondern neue mit möglichster Vorsicht sicherzustellen“, zich van kringprocessen en niet van de thermodynamische functies bedienden, wordt door tal van feiten gelogenstraft.

### II.

De thermodynamische evenwichtsbeginselen (maximum der entropie, minimum der vrije energie en van den thermodynamischen potentiaal) kunnen niet op homogene chemische evenwichten worden toegepast zonder uitbreiding van de definitie dezer functies.

### III.

De onderlinge tegenspraak, die STERN (Zeitschr. Phys. Chem. 65, 691 vg.) meent te zien tusschen verschillende waarnemingen aan gesmolten zouten, is slechts schijnbaar.

### IV.

De redeneering, volgens welke FOOTE en LEVY (Amer. Chem. Journ. 37, 501) hunne normale-depressie-formule afleiden, is niet correct.

### V.

Uit de proeven van ZANNINOVICH-TESSARIN (Zeitschr. Phys. Chem. 19, 251. Vgl. ook NERNST Theor. Chem.<sup>5</sup> pag. 375) volgt niet, dat zoutzuur in absoluut mierenzuur geen electrolytische dissociatie en geleidbaarheid vertoont.

## VI.

Ten onrechte trekt GORDON (Zeitschr. Phys. Chem. 28, 302) uit de resultaten zijner potentiaalmetingen de conclusie, dat  $AgNO_3$  in verdunde oplossing in gesmolten alkalinitraat totaal gedissociëerd is.

## VII.

De meening van NERNST (Theor. Chem.<sup>5</sup> pag. 627 vg.), dat de kennis van gecompliceerde heterogene evenwichten geen inzicht kan geven in den moleculairen toestand van oplossingen, is onjuist.

## VIII.

In OSTWALD's „bewijs” voor de wet der constante proporties schuilt eene petitio principii. (Prinzipien der Chem. Hfdst. VI).

## IX.

OSTWALD's „wet der integrale reacties” (Zeitschr. Phys. Chem. Jubelband Arrhenius, 506) is verre van algemeen geldig en is nutteloos voor het doel, waarvoor zij werd opgesteld.

## X.

OSTWALD's behandeling der stoichiometrische wetten staat, afgezien nog van onnauwkeurigheden, in logisch en pædagogisch opzicht achter bij eene methode, welke deze wetten als onmiddellijke experimenteele gegevens beschouwt.

## XI.

Sommige onderzoekers (Vgl. OSTWALD, Grundr. der Allg. Chem.<sup>4</sup> Vorber.) onderscheiden niet genoeg tusschen atoomtheorie en moleculairtheorie; wat men als nieuwere bewijzen voor de eerste aanziet (proeven van THE SVEDBERG, PERRIN e.a.) kunnen slechts bewijzen voor de laatste zijn.

## XII.

De meening van BOLTZMANN (Gastheorie II, pag. 211): „Stellt man sich auf den modernen Standpunkt, . . . dass in der chemischen Verbindung einfach etwas vollkommen Neues an die Stelle der Bestandtheile getreten sei, so hat es keine Bedeutung anzunehmen, dass z.B. während der Dissociation des Wasserdampfes in dem Raume Wasserdampf, Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig neben einander bestünden” is niet juist.



## XIII.

Voor de verklaring der gewone stoechiometrische wetten is de moleculairtheorie voldoende, de atoomtheorie overbodig.

## XIV.

De bewering van CLAISEN (Lieb. Ann. **291**, 29): „Wäre das Triketon (acetyldibenzoylmethaan) eine Flüssigkeit, so würde es bei gewöhnlicher Temperatur nur aus Molekülen des  $\beta$ -Körpers bestehen; diesem würden sich von  $90^\circ$  ab und zwar mit gesteigerter Hitze immer reichlicher Moleküle des  $\alpha$ -Körpers beimengen und bei etwa  $140^\circ$ — $150^\circ$  würde wohl nur  $\alpha$ -Verbindung vorhanden sein” vindt geen steun in zijne proeven en is onhoudbaar.

## XV.

KNORR's definities (Lieb. Ann. **293**, 88; **306**, 334) van stabiliteit en stabiliteitsgrenzen zijn af te keuren.

## XVI.

De verklaring, die ANSCHÜTZ en FÖRSTER (Lieb. Ann. **368**, 89) geven van het ontstaan van benzoylcarbinol en acetophenon bij de Friedel-Craftssche reactie tusschen benzol en het acetaat van glycolzuurchloride, is niet aannemelijk.

## XVII.

MICHAEL's ideeën (Lieb. Ann. **363**, 20) over desmotropie en merotropie zijn verward en waarschijnlijk in tegenspraak met de beginselen der thermodynamica.

## XVIII.

De structuurtheorie (resp. stereochemie) moet ook, tenminste in sommige gevallen, rekenschap kunnen geven van het verschijnsel der polymorphie.

## XIX.

De bewering van GROTH (Physik. Krystallogr.<sup>4</sup> pag. 4): „Die Unterschiede der polymorphen Modificationen eines Körpers existieren nur im Krystallisierten Zustande, der Uebergang in den amorphen Zustand (Schmelzung oder Verdampfung, ebenso Lösung) hebt sie notwendig auf” is, tenminste in hare algemeenheid, onwaar.

## XX.

Het streven van VAN LAAR, om het begrip „osmotische drukking” op den achtergrond te brengen, is gewettigd.

## XXI.

De gronden, waarop LEHMANN's vergelijking van vloeibare kristallen met levende wezens steunt, missen alle wetenschappelijke waarde.

## XXII.

De stelling van DUHEM (*La Théorie physique. Son objet et sa structure. Paris 1906, pag. 39*): „Ainsi l'analyse des méthodes, par lesquelles s'édifient les théories physiques nous prouve avec une entière évidence que ces théories ne sauraient se poser en explications des lois expérimentales,” is onjuist en in den grond zelfs in strijd met DUHEM's eigen uiteenzettingen.

---



