

# DE PHASENLEER.

DOOR

Dr. J. E. ENKLAAR.

Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre von Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, Professor an der Universität Amsterdam.

Erstes Heft. Die Phasenlehre-Systeme aus einer Komponente.

De eerste aflevering is verschenen van een zeer belangrijk werk, dat reeds door prof. TJADEN MODDERMAN in dit tijdschrift is aangekondigd.<sup>1</sup> De hoogleeraar noemt het een aanwinst voor de chemische literatuur en roemt de helderheid, waarmede het geschreven is. Ongetwijfeld zal het den beoefenaars der physische scheikunde in hooge mate welkom zijn. Zelfs zij, die *The Phase Rule* van BANCROFT bezitten en lazen wat OSTWALD in zijn Lehrbuch er over schreef, vinden in het genoemde breed opgezette werk nog veel belangwekkends en veel nieuws. Men neemt het werk ter hand met de aangename gewaarwording, dat men zich toevertrouwt aan de leiding van een man, die het gebied volkomen beheerscht. Geen wonder, prof. BAKHUIS ROOZEBOOM heeft, de phasenleer verklarend, voor een groot deel zijn eigen werk uiteen te zetten.

Het zij mij veroorloofd den rijken inhoud der 1ste aflevering van het genoemde boek wat uitvoeriger in dit tijdschrift te bespreken, opdat velen er toe gebracht mogen worden het ter hand te nemen en te bestudeeren. Op een zoo eenvoudig mogelijke uiteenzetting der algemeene beginselen van de phasenleer volge dan de toepassing op eenige bijzondere gevallen, aan het genoemde boek ontleend. Het spreekt van zelf, dat de phasenleer moet beschouwd worden in verband met de ontwikkeling der scheikundige wetenschap in den laatsten tijd, al kan te dezen opzichte een kort overzicht het kader leveren, waarin de phasenleer haar plaats vindt.

<sup>1</sup> *Album der Natur*, jrg. 1902, bldz. 30.

## I

Ruim dertig jaren geleden was op scheikundig gebied het verklarende element in breedte en diepte nog zeer beperkt, al had ook de atomenleer aan de empirische wetten der enkel- en veelvoudige gewichtsverhouding het karakter van rationele gegeven. Astronomie en physica gaven op haar gebied een dieper inzicht in den samenhang der verschijnselen, die trouwens eenvoudiger waren dan de chemische. Zij werkten met meer algemeene begrippen — massa, snelheid, kracht en soortgelijke —; op haar gebied kwam de wiskundige analyse tot haar recht, de meest volmaakte vorm van deductief denken.

Reeds in het begin dezer eeuw had BERTHOLLET een krachtige poging gedaan, om ook aan de scheikunde een mechanischen grondslag te geven. Hij voerde ook daar het begrip *massa* in en trachtte de werkingen te verklaren met behulp dier massa's en van de *scheikundige aantrekkingskracht* of *affiniteit*. De scheikundige kennis van dien tijd was echter nog te beperkt, het feitenmateriaal te gebrekkig en te onvolledig, om zulk een behandeling toe te laten, veel minder nog te vereischen. BERTHOLLET zou in dit deel van zijn arbeid eerst een halve eeuw later de waardeering vinden, die hem toekwam.

De leer van de chemische affiniteit, als van een bepaalde en onveranderlijke grootte voor elk gegeven paar elementen, van BERTHOLLET's tijdgenoot BERGMAN, viel meer in den geest der chemici van die dagen. Zij zou voor langen tijd het eenige begrip zijn, gebruikt voor de verklaring der scheikundige verschijnselen. De verklaring was dan eenvoudig. Naar het bedrag dier affiniteit verbonden zich de stoffen met elkander en verdrongen zij elkander uit de verbindingen. De arbeidskracht der scheikundigen van de eerste helft der vorige eeuw werd in andere banen geleid. Er ontbrak nog zooveel aan de grondslagen der jonge wetenschap. Groote uitbreiding der feitenkennis was in de eerste plaats noodig; men moest meer grondstoffen en verbindingen leeren kennen en de voorwaarden voor haar ontstaan. De groote BERZELIUS bracht de affiniteit in verband met de electriciteit, waarmede DAVY zulke opzienbarende scheikundige ontleding had weten te bewerken. Zijn electro-chemische theorie van de affiniteit veranderde echter niets aan het karakter van de laatste als een statische kracht.

De leer van het arbeidsvermogen van MAYER en HELMHOLTZ, die

zulk een beteekenis kreeg op fysisch gebied, scheen ook voor de scheikunde een nieuw tijdperk te zullen openen. In de handen van THOMSEN en BERTHELOT gaf zij aanleiding tot het ontstaan van een nieuwen tak der scheikunde — de thermochemie. Het bleef evenwel bij een toepassing van de zoogenaamde eerste hoofdwet, die de onvernietigbaarheid der energie uitsprak.

BERTHELOT formuleerde zijn beroemd beginsel »du travail maximum.” De warmte, die zich bij scheikundige werkingen ontwikkelde, was de scheikundige affiniteit in een nieuwe gedaante. De bepaling dier warmte gaf de juiste maat er van aan en stelde in staat de reacties te voorspellen. In elk gegeven geval kwamen, als geen vreemde energie werd aangevoerd, van de mogelijke reacties die tot stand, welke de meeste warmte deden ontstaan. Op theoretisch gebied dus slechts deze verandering, dat men de maat meende gevonden te hebben van de affiniteit, die haar karakter van een kracht van onveranderlijke grootte niet verloor.<sup>1</sup>

Omstreeks het midden der voorafgaande eeuw bestudeerde de Fransche scheikundige, ST. CLAIR-DEVILLE, een groep van verschijnselen, die op het standpunt der oude affiniteits-leer geheel onbegrijpelijk waren. Zij gaven den eersten krachtigen stoot aan nieuwe opvattingen. ST. CLAIR-DEVILLE vatte de uitkomsten van zijn onderzoek van deze verschijnselen ten slotte samen in zijn »Leçons sur la dissociation”, dat in 1866 het licht zag. Als men waterstof en zuurstof

---

<sup>1</sup> Niet zoozeer in de stelling, dat elke vrijwillig verloopende chemische reactie warmte (of een andere energie-vorm) voortbrengt, lag de onjuistheid van het beginsel van THOMSEN en BERTHELOT, maar in de wijze, waarop zij het toepasten. THOMSEN'S formulering luidde: »Iedere eenvoudige of samengestelde werking van zuiver chemischen aard is begeleid door een ontwikkeling van warmte”; bij BERTHELOT heette het: »Iedere chemische omzetting, die zonder tusschenkomst van vreemde energie plaats vindt, heeft het streven het stelsel van stoffen te vormen, waarbij de meeste warmte ontwikkeld wordt”. Maar bij de toepassingen hielden beiden de scheikundige en vreemde energieën niet uit elkander. BERTHELOT nam smelt- en verdampingswarmten in de berekening op, om toch maar het warmte-verlies, dat het proces gaf, om te kunnen rekenen in een warmte-winst. Het gebruiken van de warmte van het eene chemische proces ten bate van het andere is ook geen zuivere toepassing van het beginsel.

Gevolgtrekkingen uit de tweede wet van het arbeidsvermogen hebben later geleerd, dat zooveel scheikundige reacties onder warmte-ontwikkeling verlopen, omdat de temperatuur, waarop zij met de tegenovergestelde reactie evenwicht zouden maken, zoo hoog ligt. Uitgaande van dit evenwicht, heeft men dus als 't ware bij de gewone temperatuur een toestand door afkoeling verkregen en dan moet, volgens de bedoelde gevolgtrekking, een werking tot stand komen, die warmte ontwikkelt.

bij een temperatuur van 1500° samenbrengt, vereenigt een deel er van zich tot water, terwijl een ander deel onveranderd blijft. Zoolang temperatuur en drukking onveranderd blijven, is de hoeveelheid water daarin niet te vermeerderen. Laat men echter een der eerstgenoemde veranderen, dan wijzigt zich terstond de verhouding tusschen de hoeveelheid waterdamp, waterstof en zuurstof in het mengsel. De samenstelling van het laatste is bij elke temperatuur en drukking volkomen bepaald. Hetzelfde verschijnsel vertoont calciumcarbonaat, dat in een besloten ruimte verhit wordt. Hier heeft ontleding plaats in calciumoxyde en koolstofdioxyde; ook hier blijft de reactie onvoltooid en is de graad van ontleding afhankelijk van de temperatuur. Let men alleen op het evenwicht, dan komt het aan op de concentratie of spanning van het koolstofdioxyde; op het evenwicht heeft verandering van de drukking geen blijvenden invloed. De overeenkomst met physische verschijnselen, o.a. met verdamping, valt in 't oog en werd dan ook terstond door ST. CLAIR-DEVILLE op den voorgrond gesteld. In een besloten ruimte verdampst het water slechts gedeeltelijk. Met de temperatuur verandert de verhouding van de hoeveelheid water en damp. Let men slechts op het evenwicht, dan komt het aan op de concentratie of spanning van den waterdamp en heeft verandering van de drukking geen blijvenden invloed. In beide gevallen stelt de oorspronkelijke drukking zich spoedig weder in. DEBRAY sprak de wetten van die verschijnselen in algemeenen vorm uit.

Het vergezicht, dat ST. CLAIR-DEVILLE opende, het hooge standpunt, van waaruit een deel van het physische en het chemische gebied overzien kon worden, trok echter de chemici van de oude school niet aan. Geen wonder. Van hun standpunt moest een scheikundige werking zoo verlopen als de soort en het bedrag van de affiniteit, die in het spel was, het medebrachten; en was er geen enkele reden, waarom het halverwege tot staan zou komen. Ook met BERTHELOT's beginsel »du travail maximum" strookte het niet. Hij wist er echter wat op te vinden. Scheikundige werkingen, die met warmte-ontwikkeling verliepen, — exotherme — moesten volgens BERTHELOT in de natuur plaats vinden. De tegenovergestelde, — die dan *endotherm* moeten zijn, d.i. onder het opnemen van warmte plaats vinden — kwamen volgens hem van zelf niet tot stand, wel als er energie van buiten werd aangevoerd. De laatste nu kan geleverd worden door een exotherm proces, waarmede dan gelijktijdig het endotherme kon verlopen. Zoo verbond zich chloor met zuurstof tot de endotherme verbinding chloormonoxijde, als kwikoxijde met chloor in aauraking kwam. Er

vormde zich dan ook kwikonychloride en dit exotherme proces leverde de warmte voor het eerste endotherme. Nu kan een onvoltooide reactie gelijk de boven genoemde, beschouwd worden als twee reacties, die in tegengestelden zin verloopen; waarvan de ééne exotherm de andere endotherm is en die elkander in evenwicht houden, en zoo zou er op BERTHELOT's standpunt wat van te begrijpen zijn. Op zulk een wijze trachtte BERTHELOT de verschijnselen, die, streng genomen, met zijn beginsel niet strookten, er mede in overeenstemming te brengen. In tal van gevallen wist hij de rekening zóó op te maken, dat per slot van rekening het geheele proces een winst, althans geen verlies, van warmte opleverde. Het bleek echter, dat zuiver endotherme chemische processen even goed plaats vinden als exotherme en dat zij bij hooge temperaturen zelfs regel moeten worden. In elk geval bleef het onvoltooide van het proces voor BERTHELOT een bezwaar. Er komt voor elke theorie een oogenblik, waarop nieuwe feiten bekend worden, die zij niet meer ongedwongen kan verklaren. Dit is dan de eerste aanwijzing, dat de theorie wijziging behoeft of door een geheel nieuwe moet vervangen worden. De onvoltooide reacties waren zulk een teeken voor de oude affiniteits-leer, die BERTHELOT met zijn beginsel niet kon redden.

GULDBERG en WAAGE publiceerden in 1867 de bekende wet der massa-werking, waarmede de beschouwingen van BERTHELOT weder aan de orde kwamen en beter wiskundig geformuleerd werden. De mechanische grondslag kwam terug, steviger en hechter dan vroeger; de scheikunde had er, zooals wij zagen, behoefte aan en was onderwiel geschikt geworden om als een gebouw op zulk een grondslag te verrijzen. Een andere opvatting der scheikundige reacties brak zich baan. Zij waren niet de uitkomst van den strijd van een gegeven aantal standvastige affiniteiten. Het begrip van *reactie-snelheid* werd ingevoerd. De laatste werd gemeten door de hoeveelheid stof, die in de tijdseenheid werd omgezet. De reactie-snelheid was evenredig met de massa's der stoffen, die op elkander werkten; dit leerde de wet van GULDBERG en WAAGE. De massa's werden dan in moleculair- of equivalent-gewichten uitgedrukt. De reacties, die slechts in ééne richting verloopen — de *aflopende* of *eenzijdige* — b.v. de ontploffing van buskruit en de *onvoltooide* konden nu in hetzelfde schema geplaatst worden. De laatste waren omkeerbare werkingen, die tegelijk in tegenovergestelde richting plaats vinden en tot een evenwicht leiden. Dit evenwicht treedt in, als de snelheden der tegenoverge-

stelde reacties aan elkander gelijk geworden zijn. Breng in een gesloten ruimte een voldoende hoeveelheid water, dan treedt terstond zoowel verdamping van water als verdichting van waterdamp op; dan ontwijken m. a. w. terstond moleculen uit de vloeistof en keeren er moleculen van den damp tot haar terug. Aanvankelijk is de snelheid van het eerste deel van het proces grooter. Weldra echter zijn de snelheden aan elkander gelijk geworden; evenveel moleculen verlaten de vloeistof en keeren tot haar in denzelfden tijd terug; de dichtheid van den damp ondergaat geen verandering meer, de ruimte is met damp verzadigd; het evenwicht is ingesteld. In een besloten ruimte wordt kwikoxyde verhit. Bij een bepaalde temperatuur wordt er in denzelfden tijd evenveel van het oxyde ontleed als gevormd; nu zijn de reactie-snelheden gelijk en is er evenwicht. Bij een afloopende (éénzijdige) werking is de snelheid van het proces in ééne richting zoo klein, dat zij onmeetbaar wordt.

Het verloop van een éénzijdige en het evenwicht bij tegenovergestelde werkingen hangt niet alleen af van de massa's der stoffen, maar ook van een constante, die men resp. de *snelheidsconstante der reactie* en de *evenwichtsconstante* noemt. In de laatste vindt de affiniteit haar uitdrukking. Deze constante staat evenwel, wat onveranderlijkheid betreft, niet op ééne lijn met de oude affiniteit. Zij is veranderlijk met de temperatuur en dus eigenlijk niet anders dan een samenvatting van alles, wat bij een gegeven warmtegraad buiten de massa's der stoffen invloed uitoefent op de reactie-snelheden. Aan v. 'T HOFF komt de eer toe de betrekking tusschen evenwichtsconstante en temperatuur het eerst algemeen geformuleerd te hebben. Evenals elke constante brengt zij in de algemeene formule van de wet den bijzonderen en tot zekere hoogte standvastigen invloed van de bijzondere eigenschappen van een stof. Bij een graphische voorstelling zijn zulke constanten de parameters, die de lijnen in het diagram verschuiven, doch niet van aard doen veranderen. Bij een voortgezet onderzoek evenwel blijkt zulk een constante vaak weder van andere grootheden afhankelijk te zijn.

Zoo was dan de eerste stap gedaan, om het oude doctrinaire begrip der affiniteit te ontleden. De invloed van de massa bij de reactie was er uitgelicht en de laatste onder het gebied van een wet gebracht. De affiniteit bleef als een veranderlijke grootheid aan de bijzondere stoffen gehecht, waarvoor in elk bijzonder geval proefondervindelijk een waarde gevonden kon wor-

den. Onbekend in aard en wezen bleef zij als vroeger, al was er na VAN 'T HOFF wat meer te zeggen van haar verband met de temperatuur. Doch ook met onbekenden kan men werken, als hun bedrag slechts door een getal kan worden uitgedrukt. En door den experimenteelen arbeid van OSTWALD en anderen kon men spoedig over een groot aantal bepalingen van zulke grootheden beschikken. Men kon — zonder ze te herleiden tot bekende kinetische toestanden der stof of op andere wijze door te dringen tot haar wezen — het verloop der scheikundige werkingen bestudeeren. Die studie betrof voornamelijk de onvoltooiden tot een evenwicht leidende reacties, die als twee in tegengestelden zin verloopende werkingen opgevat worden. Wellicht maken zij — buiten het metastabiele gebied — den geheelen inhoud der scheikunde uit. Dat wij zooveel reacties slechts in ééne richting zien verlopen, vloeit dan voort uit de uiterst geringe snelheid der tegenovergestelde, die practisch nul gesteld kan worden. Wij leven op de aarde onder een geheel van physische omstandigheden van temperatuur, drukking, enz., dat binnen vrij nauwe grenzen besloten is. Al heeft het vernuft van den mensch die grenzen in een kleine omgeving aanmerkelijk weten uit te breiden — temperaturen tot —  $250^{\circ}$  en drukkingen tot meer dan 2000 atmosferen zijn bereikt. — de grenzen vallen niet weg en zijn nog uitzetbaar te noemen met het oog op de toestanden in de hemelruimte.

Aangezien de phasenleer zich bezig houdt met de studie van het evenwicht, uit omkeerbare werkingen voortvloeiend, moeten wij aan de laatste nog een oogenblik onze aandacht wijden.

Een werking, die onder dezelfde omstandigheden gelijktijdig in twee tegenovergestelde richtingen verloopt, heeft voor een gewoon menschenverstand iets vreemds en onbegrijpelijks; het is als een steen, die valt en stijgt tegelijk. Het is dan ook niet te ontkennen, dat elk werkelijk plaats vindend natuurproces slechts één bepaalde richting kan hebben. Een zuiver omkeerbaar proces, dat onder volkomen gelijke omstandigheden even goed in den éénen als in den anderen zin kan plaats vinden, is dan een limiet of grensgeval, waartoe men twee tegenovergestelde werkingen zoo veel als men wil kan doen naderen. Onderstellen wij een verticalen cylinder met een zuiger zonder gewicht, die er zich zonder wrijving in beweegt. Laten wij de drukking onder en boven den zuiger beurtelings met een klein bedrag de andere doen overtreffen, dan beweegt de zuiger zich beurtelings naar boven en naar beneden. Laten wij de afwisse-

lende overmaat van drukking van de ééne zijde steeds kleiner worden, dan nadert de beweging van den zuiger steeds meer tot een omkeerbaar proces. Wordt die overmaat oneindig klein, dan was de grenswaarde bereikt; maar dan stond de zuiger ook feitelijk stil, dan was hij in evenwicht. Een toestand van evenwicht zou zoo een staat van zaken worden, waarbij niets gebeurt. Zulk een beschouwingswijze zou echter zuiver wiskundig blijven en in de werkelijkheid slaan op een statisch en niet op een kinetisch of bewegelijk evenwicht. De moleculair-kinetische opvatting van de lichamen geeft ons echter bij het evenwicht het beeld van een werkelijk bestaand kinetisch evenwicht, zoodat wij van twee tegengestelde werkingen kunnen blijven spreken. In een ruimte, die water en verzadigden damp bevat, kunnen wij aannemen, dat in denzelfden tijd evenveel moleculen uit de vloeistof overgaan in den damp als uit den damp in de vloeistof. Een ideaal gas bestaat volgens die opvatting uit moleculenmassa's, — zeer klein in verhouding tot de ruimte, die het gas inneemt — die met snelheid rechthoekige banen afleggen, waarvan de richting voortdurend verandert door de botsingen der moleculen tegen elkander en tegen de wanden van het vat, zonder evenwel aantrekking op elkander uit te oefenen. Voor de gassen der werkelijkheid, die dit ideaal meer of minder naderen zonder het te bereiken, moeten dan nog onderstellingen gemaakt worden betreffende die aantrekking en de afmetingen der moleculen. Met een geniale greep heeft v. 't Hoff, osmotische drukking op ééne lijn stellend met gasdrukking, de genoemde voorstelling ook toepasselijk gemaakt op verdunde oplossingen, zoodat zij nu een groot physisch en chemisch gebied omvat.

Bepalen wij ons tot een gas, waar de toestand het eenvoudigst is. De thermometer geeft ons de gemiddelde temperatuur. Slechts een gedeelte der moleculen bezit inderdaad dien warmtegraad. Bij een tweede gedeelte is zij lager, bij een derde hooger. Een scheikundige omzetting der moleculen heeft slechts plaats, als zij tegen elkander botsen. Botsen nu twee moleculen van hooger temperatuur dan de gemiddelde, dan kan een bepaalde omzetting plaats vinden. Zijn deze moleculen, door overdragen van een deel hunner snelheid op andere, in temperatuur gedaald, dan zal een hernieuwde botsing gepaard kunnen gaan met een werking tegenovergesteld aan de eerste, waardoor zij in hun oorspronkelijken toestand teruggebracht worden. Zoo verlopen dan gelijktijdig de tegengestelde reacties in dezelfde gasmassa.



Hoe aannemelijk wordt ook uit dit oogpunt de wet van de massa-werking, daar met het toenemen van het aantal werkzame moleculen in de  $\text{cm}^3$  ook het aantal botsingen moet toenemen, die de voorwaarde zijn voor de werking.

Moleculair-theoretische beschouwingen, waaruit ook de wet der massa-werking is voortgekomen, zijn geschikt voor de behandeling zoowel der *homogene* als der *heterogene evenwichten*. De phasenleer heeft betrekking op de laatste. Homogeen noemen wij een stelsel, als het in al zijn deelen dezelfde scheikundige samenstelling en dezelfde physische en chemische eigenschappen bezit. Waterdamp b.v. van  $1500^\circ$ , waarin moleculen water, waterstof en zuurstof met elkander evenwicht maken, is er een voorbeeld van. Als twee of meer homogene stofmassa's naast elkander bestaan, heeft men een *heterogeen stelsel*. Dit is b.v. het geval in een gesloten ruimte, waarin zich bij hoogere temperatuur calciumcarbonaat bevindt, dat ten deele ontleed is in calciumoxyde en koolstofdioxide. Ook water, in aanraking met zijn verzadigenden damp, vormt zulk een stelsel.

Waar nu naast homogene gassen en vloeistoffen vaste stoffen voorkwamen, stelden GULDBERG en WAAGE de massa's van de laatste constant. In het geval van het calciumcarbonaat kwamen dan in de vergelijking voor het evenwicht het laatste en het calciumoxyde voor als constanten, zoodat alleen het koolstofdioxide een veranderlijke werkzame massa — een veranderlijke concentratie of spanning — bezit, die bij een bepaalde temperatuur uitsluitend het evenwicht bepaalt. Zoo kan de massa-wet uitnemende diensten bewijzen, zoowel bij de studie van het homogene als van het heterogene scheikundige evenwicht. Zij heeft dan ook niet alleen op het gebied van het evenwicht der moleculen maar ook op dat der ionen, waarin de laatste gesplitst worden, haar bruikbaarheid kunnen toonen.

Ook van mathematisch-physische zijde drong men met moleculair-theoretische beschouwingen door tot het gebied van het heterogene evenwicht, dat het onderwerp der phasenleer uitmaakt. Hier had v. D. WAALS de beroemde toestandsvergelijking gegeven, een correctie van de wet Boyle-Gay Lussac, die men de wet van v. D. WAALS kan noemen. Deze wet, uitgedrukt in de formule  $(P + \frac{a}{V^2})(V - 4b) = RT$ <sup>1</sup> geeft de betrekking aan, die er bestaat tusschen drukking, volume

<sup>1</sup> De letters in deze vergelijking hebben de volgende beteekenis:  $P$ ,  $V$  en  $T$  zijn resp. de drukking, het volume en de absolute temperatuur van het gas,  $a$  is de zoogenaamde

en temperatuur van werkelijk bestaande gassen, terwijl zij ook reenschap geeft van de verschijnselen, die zich vertoonen bij de zoogenaamd kritische temperatuur. Zij leert ons de gevallen voorzien, dat er alleen een gasvolume, alleen een vloeistofvolume en te gelijk een gas- en vloeistofvolume zal zijn. Zij laat ons inzien; dat de beide laatsten bij een bepaalde temperatuur — de kritieke — aan elkander gelijk worden, zoodat daarboven slechts één aggregaats-toestand bestaan kan. De toestandsvergelijking werd in de handen van een man als v. D. WAALS het middel om door berekening uit te maken, of het evenwicht in bepaalde gevallen homogeen of heterogeen moest zijn en van welken aard het verder was. Voor vloeistoffen bleek de wet van v. D. WAALS niet streng geldig te zijn. Toch wist v. D. WAALS, door temperaturen en drukkingen uit te drukken in breukdeelen van de kritieke temperatuur en drukking, de vergelijking ook nog bruikbaar te maken voor de studie van het evenwicht van vloeistoffen. In zijn laatsten arbeid behandelt de groote natuurkundige met die vergelijking niet één enkelvoudige stof, maar een mengsel van twee stoffen, waarvoor een nieuwe constante in de vergelijking wordt ingevoerd, aangevend de verhouding tusschen het aantal moleculen van het tweede bestanddeel van het mengsel en van het geheele aantal moleculen. Met deze theorie over de binaire mengsels is hij met moleculair-theoretische beschouwingen, aan de hand der wiskundige analyse, geheel doorgedrongen tot het gebied der phasenleer.

Moleculair-theoretische beschouwingen vereischen echter uit den aard der zaak kennis van den toestand, de moleculen betreffend, in de stelsels, waarop zij toegepast worden. Bij gassen, die den idealen toestand naderen en bij zeer verdunde oplossingen leverde de toepassing geen groote bezwaren op. Bij geconcentreerde en samengestelde oplossingen bleken de moeilijkheden echter onoverwinnelijk te zijn. Het is daar in den regel onmogelijk het aantal en de soort der aanwezige moleculen te bepalen en daarmee is de aanwending van de wet der massa-werking uitgesloten; daar kan ook v. D. WAALS met zijn wet hoogstens uit een kwalitatief oogpunt de verschijnselen van het evenwicht bestudeeren.

De zoogenaamde tweede wet van het arbeidsvermogen bleek volle-

---

attractie-constante, een grootheid, die in verband staat met de aantrekking, welke de moleculen van niet ideale gassen op elkander uitoefenen, terwijl  $v$  het soortelijke volume van het gas is en  $b$  het volume der als bollen gedachte moleculen voorstelt.

dig en algemeen te kunnen geven wat op kinetisch en moleculair-theoretisch standpunt slechts onvolledig en gedeeltelijk te verkrijgen was. Met haar betreden wij het gebied der thermodynamica en van de algebraïsche analyse. De aanschouwelijkheid der voorafgaande theorie — de heen en weer snellende moleculen — gaat verloren. Wij hebben te doen met algebraïsche uitdrukkingen — functies — waaraan men een physische beteekenis kan geven. Men doet afstand van elk voorstelling betreffende de constitutie der stof. Het arbeidsvermogen is als het ware geheel onpersoonlijk. Hetzelfde bedrag aan energie kan zoowel warmte, als electriciteit of een massa in beweging voorstellen. De beschouwing wint aan algemeenheid. Dit is een vergoeding voor het verlies, dat de verbeelding lijdt; een verlies niet gering te schatten bij een zinnelijk wezen als de mensch en waaraan per slot van rekening toch altijd weder te ontmoet moet worden gekomen. Wij willen niet alleen begrijpen met ons verstand maar ook met onze verbeelding.

Had de eerste wet de onvernietigbaarheid der energie uitgesproken, de tweede leerde wat er geschiedde bij de omzetting van den éénen vorm van arbeidsvermogen in den anderen. Die omzetting was in 't algemeen niet volledig. De mate van volledigheid er van werd voor de warmte bepaald door de (absolute) temperatuur, waarbij zij plaats vond. Denken wij ons een stoommachine in verbinding met een stoomketel en een condensator. Zij de absolute temperatuur in stoomketel en condensator resp.  $T$  en  $T_1$ . Dan is volgens de tweede wet de hoeveelheid warmte  $W$ , die hoogstens omgezet kan worden in mechanischen arbeid, gegeven door de uitdrukking  $W \times \frac{T - T_1}{T}$ . Alleen

dan, als de absolute temperatuur in den condensator op het nulpunt is, dus de warmte volledig gebruikt kunnen worden voor mechanischen arbeid; dan wordt  $T_1 = 0$  en de bovenstaande uitdrukking gelijk  $W$ .

HORSTMANN was de eerste, die de tweede wet toepaste op de dissociatie-verschijnsels. Hij toonde aan, dat een formule, die de betrekking aangeeft tusschen de verandering van de drukking met een zeer kleine wijziging van de temperatuur en de volume-verandering, de absolute temperatuur en de verdampingswarmte bij verdamping van vloeistoffen, ook gold voor dissociaties. Men had dan in de formule de dampspanning en de verdampingswarmte resp. slechts te vervangen door de drukking der gassen bij de dissociatie en de warmtewerking, die het dissociatie-verschijnsel vergezelde.

Ook voor den overgang van den vasten in den vloeibaren staat en van den eenen allotropischen toestand in den anderen kan deze formule gebruikt worden. Er is zeker geen formule, die bij de studie der omkeerbare processen in het algemeen meer diensten bewijst dan de genoemde.

Tot een theorie, die het geheel der scheikundige evenwichten omvatte, leidde de tweede wet echter eerst door den arbeid van den Amerikaanschen natuurkundige WILLIAM GIBBS. Terwijl CLAUSIUS, HELMHOLTZ en v. 'T HOFF oplossingen gaven van een gedeelte van het vraagstuk, was 't volkomen uitgewerkt reeds door GIBBS neergelegd in de verslagen van de »Connecticut Academy». Langen tijd lag die zuiver wiskundige arbeid daar ongebruikt en onopgemerkt, totdat v. D. WAALS ze als 't ware ontdekte en er de aandacht van BAKHUIS ROOZEBOOM op vestigde. De theorie van GIBBS, die in den vorm van hoogere wiskundige deducties ontoegankelijk was voor de meeste scheikundigen, werd door BAKHUIS ROOZEBOOM niet alleen algemeen bekend gemaakt, maar ook door een uitgebreiden, schitterenden experimenteelen arbeid in alle richtingen geverifieerd. Aan de *phasenleer*, zooals zij genoemd wordt, zijn de namen van GIBBS en BAKHUIS ROOZEBOOM onafscheidelijk verbonden. Met verklaarbare voldoening schrijft prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, dat Nederland — dat wil zeggen prof. BAKHUIS ROOZEBOOM en zijn school — zoolang aan de spits stond bij de studie der phasenleer. »Eine Zeit lang blieb diese neue systematische Entwicklung der Gleichgewichtslehre auf die Niederlande beschränkt. Seit 1896 hat BANCROFT mit zahlreichen Schülern sich in Amerika diesen Arbeiten mit Erfolg gewidmet, während auch die späteren Arbeiten VAN 'T HOFFS und seiner Schüler dazu zu rechnen sind, wiewohl er selbst die Phasenlehre dabei nicht in den Vordergrund treten lässt.»

Aan twee of meer homogene stofmassa's, die in stabiel evenwicht naast elkander bestaan, heeft GIBBS den naam van phasen gegeven. Deze massa's kunnen verschillen in energie-inhoud — rhombische zwavel in evenwicht met monoklinische — in aggregaatstoestand — ijs in evenwicht met water en waterdamp — in samenstelling — ether en water met elkander in aanraking. Zulk een heteroegen stelsel van stoffen vormt dan een heteroegen evenwicht. Daar gassen zich met elkander vermengen, kan tusschen hen geen heteroegen evenwicht bestaan. Als de phasen slechts uit één soort van moleculen bestaan, vereischt de studie van het evenwicht volgens de phasenleer in het

geheel geen kennis van de moleculaire toestanden. Dit is wel het geval, als er verschillende soorten van moleculen aanwezig zijn.

In de phasenleer wordt de samenstelling van het stelsel niet uitgedrukt door het aantal der verschillende soorten van moleculen, maar door het aantal der *componenten*. Hier komt terstond het algemeene standpunt uit, dat deze leer, wortelend in de tweede hoofdwet, kenmerkt tegenover de kinetische beschouwingen. Met den naam componenten duidt GIBBS de onafhankelijke bestanddeelen van een phasenstelsel aan. IJs, water, damp zijn drie fasen van een enkelen component. De componenten van een scheikundige verbinding met haar bestanddeelen zijn niet gelijk aan de som er van, als de verbinding zich in alle fasen slechts op één en dezelfde wijze in bestanddeelen splitst. Het heterogene stelsel: calciumcarbonaat, calciumoxyde en koolstofdioxide, dat bij verhitting van calciumcarbonaat in een gesloten ruimte ontstaat, heeft slechts twee componenten, n.l. calciumoxyde en koolstofdioxide. Het is evenwel niet altijd gemakkelijk om het juiste aantal der componenten, dat zoo klein mogelijk moet genomen worden, aan te wijzen. Vast ammoniumchloride in aanraking met zijn damp, die gedeeltelijk ontleed is in chloorwaterstof en ammonia, vormt een stelsel met één component. Dit is echter niet meer het geval, als men eenig chloorwaterstof of ammonia toevoegt; dan heeft men behalve ammoniumchloride nog de eerste of de laatste stof als component van het stelsel.

*Het evenwicht bij een heteroëen stelsel bestaat niet alleen tusschen de fasen, die onmiddellijk met elkander in aanraking zijn, maar ook tusschen de meer verwijderde.* Dit is een beteekenisvolle en belangrijke stelling in de phasenleer. Bij 0° b. v. zijn ijs, water en damp met elkander in evenwicht; terwijl het ijs den damp niet behoeft aan te raken zijn beide toch evengoed met elkander in evenwicht als het water met den damp en het ijs met het water. IJs van 0° en water van 0° geven dan ook damp van volkomen dezelfde spanning. OSTWALD geeft hiervan nog een kenmerkend voorbeeld. Men heeft zwavelwaterstofgas in evenwicht met zwavelwaterstofwater; d. w. z. noch de spanning van het gas noch de concentratie der oplossing verandert meer. Nu is het met het oog op de werking volkomen hetzelfde, of men een oplossing van zinksulfaat behandelt met zwavelwaterstofwater van genoemde concentratie of er het gas door laat stroomen onder genoemde drukking. In beide gevallen wordt het zink als sulfide gedeeltelijk neergeslagen en ontstaat er in de op-

lossing een evenwicht tusschen opgelost zwavelwaterstof en zinksulfaat en zinksulfide en zwavelzuur en in beide gevallen is de concentratie van al die stoffen en de hoeveelheid zinksulfide precies dezelfde. Rhombische en monoklinische zwavel zijn bij omstreeks  $97^{\circ}$  met elkander in chemisch evenwicht; derhalve kunnen bij die temperatuur beide zwavelsoorten bij scheikundige werkingen elkander zoodanig vervangen, dat de reactie in alle opzichten op dezelfde wijze verloopt. Hiermede zal deze stelling, een grondbeginsel van de phasenleer, voldoende toegelicht zijn.

Wij hebben gezien, hoe op moleculair-theoretisch standpunt het evenwicht werd opgevat als een gelijkheid van de snelheid der tegenovergestelde reacties. Op welke wijze formuleert men nu het evenwicht in de thermodynamica, waartoe de phasenleer als onderdeel behoort? Hier staat men op den grondslag der beide hoofdwetten van het arbeidsvermogen. Het is onmogelijk op populaire wijze deze vraag volledig en streng te beantwoorden. Wie zulk een antwoord wenscht, verwijzen wij naar het werk van prof. BAKHUIS ROOZEBOOM, die bij dit bewijs uitgaat van stellingen uit de thermodynamica, welke zelve niet ontwikkeld worden. Meer uitvoerig vindt men den phasenregel afgeleid in het groote »Lehrbuch der allgemeine Chemie» van OSTWALD en streng wetenschappelijk in de »Thermodynamik» van dr. PLANCK.<sup>1</sup> Allen echter onderstellen eenige kennis van de differentiaal- en integraal-rekening. Naar het mij voorkomt, kan men echter op eenvoudige wijze wel een denkbeeld geven van den aard en den gang der bewijsvoering in deze zaak.

Zij een lichaam gegeven van de absolute temperatuur  $T$ , omgeven door een wand, die geen warmte doorlaat en brengen wij er een hoeveelheid warmte in, b.v.  $W$  calorieën, waardoor de temperatuur niet geacht wordt te stijgen. Dit ware b.v. het geval bij ijs van  $0^{\circ}$  ( $273^{\circ}$  absol. temp.). Nu heeft CLAUSIUS, een nieuw begrip invoerend, gezegd, dat de *entropie* van het lichaam met een bedrag van  $\frac{W}{T}$  vermeerderd was. Nemen wij aan, dat de entropie van het lichaam — stel van ijs van  $0^{\circ}$  — een waarde nul had, dan zou  $\frac{W}{T}$  de totale entropie van het water van  $0^{\circ}$  voorstellen, hetwelk, naar wij aannemen, door den aanvoer der  $W$  calorieën uit het ijs ontstaan is;  $T$  ware dan  $273$

<sup>1</sup> T. a. p., S. 165—169.

en  $W = 80$  cal., de smeltingswarmte van ijs, als wij 1 gram genomen hadden.

Onderstellen wij een gas in een cilinder, waarin zich een zuiger zonder gewicht zonder wrijving beweegt en laat alle warmtewisseling met de omgeving uitgesloten zijn. Laten wij dan op een of andere wijze de drukking boven op den zuiger iets kleiner maken dan die er boven op, dan zal het gas zich een weinig uitzetten, arbeid verrichtend en in temperatuur dalen. Laten wij dan opnieuw door een kleine vermindering van de drukking op de bovenzijde van den zuiger uitzetting, afkoeling en het verrichten van arbeid bewerken en zoo voort gaan — steeds zorg dragend, dat er geen temperatuurverschillen in de verschillende deelen der gasmassa ontstaan — dan hebben wij het gas op benaderd omkeerbare wijze adiabatisch zich laten uitzetten en dan is de entropie er van onveranderd gebleven.

In het algemeen kan men in bepaalde gevallen de aangevoerde warmte in andere grootheden (absol. temp. en soortelijke warmte) uitdrukken en zoo een algebraïsch vorm verkrijgen, die de entropie-vermeerdering aangeeft, waar zij plaats vindt. De grootte entropie heeft merkwaardige eigenschappen. Zij gelijkt in vele opzichten op de energie of het arbeidsvermogen. Men kan bij een stelsel van lichamen haar totale waarde niet bepalen, wel het bedrag der verandering, die zij ondergaat, als het een of ander in het stelsel plaats vindt. Men werkt met veranderingen van de entropie, evenals men dit doet met de energie. Laat men een stelsel van stoffen van toestand veranderen en *langs welken weg* ook door een omkeerbaar proces terugkeeren tot den oorspronkelijken staat, waarbij ook in de omgeving niets verandert, dan is de entropie van het stelsel dezelfde gebleven. De analogie met de energie valt hier in het oog. Het gezegde is niet anders dan een bepaalde formulering van de tweede hoofdwet van het arbeidsvermogen.

Het gezegde omtrent de onafhankelijkheid van de verandering der entropie van den weg, waarlangs zij tot stand kwam, mits het proces omkeerbaar zij geweest, vereischt nog eenige toelichting. Nemen wij weder den cilinder met lucht, afgesloten door den zuiger; zij van de lucht de absolute temperatuur  $T$ . Laat zij door adiabatiscbe omkeerbare uitzetting op een warmtegraad van  $T_1$  graden gedaald en de drukking, die aanvankelijk  $P$  was, tot  $P_1$  verminderd zijn. Nu koelen wij het gas onder standvastige drukking op benaderd omkeerbare wijze af, b.v. door het in aanraking te brengen met een zeer groot lichaam, waarvan de temperatuur iets lager gehouden wordt dan die van het gas. Zoo

wordt na langen tijd het gas op de temperatuur  $T_2$  gebracht.

Nu kan men ook aldus te werk gaan. Het gas word eerst op benaderd omkeerbare wijze bij de drukking  $P$  afgekoeld tot op de temperatuur  $T_2$ , b.v. door het in aanraking te brengen met een lichaam van zeer groote massa, van een temperatuur iets lager dan die van het gas. Nu laat men het gas zich isotherm omkeerbaar uitzetten onder toevoer van zooveel warmte, dat de temperatuur  $T_2$  blijft, totdat de drukking  $P_1$  geworden is. Het verschil in drukking boven en onder den zuiger moet dan steeds uiterst klein zijn en eveneens de temperatuurverschillen tusschen de warmtebron en het gas.

*Men heeft dan langs twee verschillende wegen de drukking en de temperatuur van het gas resp. van  $P$  en  $T$  op  $P_1$  en  $T_2$  gebracht en in beide gevallen onderging de entropie dezelfde verandering.*

Bij een vorm van arbeidsvermogen kan men in 't algemeen een capaciteits- en een intensiteitsfactor onderscheiden. Bij het vertikaal opheffen van een lichaam is de eerste de afgelegde weg, de tweede de kracht (hier het gewicht); bij een voortsnellenden kogel is de eerste de massa ( $\frac{1}{2} m$ ), de tweede de snelheid ( $v^2$ ), bij de electricische energie is de eerste de hoeveelheid electriciteit, de tweede de potentiaal. Bij de warmte is de intensiteitsfactor de temperatuur, terwijl de capaciteitsfactor de soortelijke warmte kan zijn en bij omkeerbare processen het de entropie is. Het product van de absolute temperatuur en van de verandering der entropie stelt dan de hoeveelheid aangevoerde warmte voor.

*Bij elk proces, dat werkelijk in de natuur plaats vindt, ondergaat de entropie vermeerdering. Daaruit volgt, dat de voorwaarde van het stabiele evenwicht van een stelsel van stoffen daarin gelegen is, dat de entropie een zoo groot mogelijk bedrag bereikt heeft. Als er geen entropie meer te vermeerderen is, gebeurt er niets meer. Met het oog op de phasenleer vormt men daaruit deze evenwichtsvoorwaarde. Een stelsel van stoffen is in evenwicht, als bij onveranderde energie en volume zijn entropie een maximum is.*

Een enkele eenvoudige toepassing zij gemaakt. Warmte gaat bij aanraking van een lichaam A over op een lichaam B, als de temperatuur van A hooger is dan die van B. A verliest dan aan entropie de hoeveelheid warmte gedeeld door de hoogere temperatuur en B wint dezelfde hoeveelheid gedeeld door den lageren warmtegraad. Er is dus winst aan entropie en dit was de reden van het overstroomen der warmte. Hebben A en B dezelfde temperatuur,



dan kan overgang van warmte in één of andere richting geen entropieverandering geven. Daarom geschiedt zij ook niet. De entropie van een stelsel van stoffen, geheel afgesloten van de omgeving, verandert dus reeds door de verplaatsing van warmte wegens temperatuurverschil van het ééne gedeelte naar het andere.

De entropie is, strikt genomen, slechts een algebraïsche uitdrukking, die men een naam en een physische beteekenis heeft gegeven. Men zou echter willen vragen of de begrippen kracht, snelheid, arbeidsvermogen en andere van dien aard in den grond der zaak wat anders zijn en of, op natuurkundig standpunt, de strijd, door OSTWALD nog kort geleden aangebonden, of er aan het krachts- dan wel aan het energie-begrip iets afzonderlijks in de bestaande werkelijkheid beantwoordt, niet volkomen ijdel en doelloos is. Het is maar de vraag welke diensten zulke, tot physische grootheden geproclameerde mathematische uitdrukkingen bij de verklaring der verschijnselen kunnen bewijzen. Het entropie-begrip nu heeft in dit opzicht zijn sporen verdiend.

Men kan de voorwaarde van het evenwicht even goed formuleeren met behulp van de grootheid energie. *Bij het evenwicht van een stelsel van stoffen moet bij standvastige entropie en volume de energie er van de kleinste mogelijke waarde (een minimum) verkregen hebben.*

Zeer merkwaardig is met het oog op het evenwicht de grootheid, waaraan HELMHOLTZ later den naam van *vrije energie* gegeven heeft en die door GIBBS en BAKHUIS ROOZEBOOM veel gebruikt worden ter kenschetsing van het evenwicht. Zij is weder een algebraïsche uitdrukking, een functie, waarvan de physische beteekenis is, dat het bedrag, waarmede zij bij standvastige temperatuur vermindert, gelijk is aan den uitwendigen arbeid, door het stelsel van stoffen verricht. De evenwichtsvoorwaarde is, *dat de vrije energie van een stelsel van stoffen bij standvastige temperatuur en volume een minimum bedraagt*; dat het stelsel derhalve onder deze omstandigheden den grootst mogelijken arbeid heeft verricht.

Hiermede is men tevens gekomen tot de juiste formulering van het »principe du travail maximum» van BERTHELOT. Niet het geheele energie-verschil tusschen twee stelsels van stoffen, die in elkander overgaan, is de maat voor de affiniteit, die in het spel kwam, maar de vrije energie, die de hoeveelheid uitdrukt, welke in een anderen vorm omgezet kan worden. De vrije energie blijkt echter ook grooter te kunnen zijn dan het genoemde totale energie-verschil.

Er kunnen m. a. w. ook endotherme reacties plaats vinden en dit strookt, zooals wij reeds zagen, geheel met de ervaring. De omkeerbare reacties, die niet pasten bij het energie-begrip van BERTHELOT, worden dus door de leer der vrije energie zelfs geëischt. Merkwaardig is het, dat er een eenvoudige betrekking gevonden is tusschen de evenwichtsconstante bij de massa-wet van GULDBERG en WAAGE, waarvan boven sprake was, en de vrije energie, waardoor het karakter der laatste als affiniteitsmaat in het licht treedt.

Nu is de waarde van de vrije energie van een homogene phase, uit een bepaald aantal componenten bestaande, niet alleen van de temperatuur, het volume en de drukking, maar ook van de samenstelling der phase afhankelijk. Zij verandert, wanneer men de hoeveelheid van een der componenten met een klein bedrag vermeerderd.

Dit gaf GIBBS aanleiding tot het invoeren van het begrip van chemische *potentiaal*, dat hij aldus definieert: *De potentiaal van een component in een homogene phase wordt gemeten door den arbeid, die vereischt wordt, om de eenheid van den component door een omkeerbaar proces uit een toestand, waarin de vrije energie nul en de temperatuur dezelfde is als in de gegeven phase, in verbinding met deze phase te brengen.* Die phase moet daarbij bij het einde van het proces dezelfde temperatuur en hetzelfde volume behouden hebben en zoo groot genomen zijn, dat zij door de toevoeging geen merkbare verandering ondergaan heeft.

Lezers, die bekend zijn met de toepassing van het belangrijke potentiaalbegrip op het gebied der electriciteit, zullen de bovenstaande definitie van den chemischen potentiaal als volkomen analoog met den elektrischen gemakkelijk begrijpen. Bij den chemischen potentiaal is het even als bij den elektrischen; zijn volstrekke waarde is niet te bepalen; men werkt met potentiaal-verschillen. Bedenkt men nu, dat de chemische potentiaal de maat is voor de intensiteit der chemische energie en dat de intensiteitsfactor van elken energie-vorm bepaalt of er al of niet wat gebeuren zal, dat zij vergelijkbaar is met de temperatuur bij de warmte en met de drukking bij het mechanisch evenwicht, dan is het duidelijk, dat verschil van waarde van de potentiaal in verschillende fasen van een stelsel, bij een bepaalde component een verplaatsing van de laatste ten gevolge moet hebben en wel in de richting van de phase A naar de phase B, als zij in A de grootste waarde heeft. En verder, *dat gelijkheid van den potentiaal in alle fasen van elken component de voorwaarde voor het evenwicht moet zijn.* Wij weten immers reeds lang, dat als een geleider A met

warmte van hooge temperatuur of electriciteit van een hoogen potentiaal in aanraking komt met een geleider B met warmte van lagere temperatuur of met electriciteit van lager potentiaal resp. warmte en electriciteit van A zal stroomen naar B en dat bij het evenwicht resp. de temperatuur en de potentiaal op A en B gelijk zijn.

Onderstellen wij nu een stelsel van  $r$  fasen met  $n$  componenten, die allen in elke phase aanwezig zijn en zij het evenwicht overal ingesteld. Wij hebben dan als veranderlijke grootheden de concentraties van de componenten in elke phase, dus  $(n - 1)$  voor elke phase. Voor twee componenten, b.v. zout en water, één concentratie, die van het natriumchloride in de oplossing, voor 3 componenten dus 2, voor  $n$ :  $(n - 1)$ . Dit maakt voor de  $r$  fasen  $(n - 1)r$  dier concentraties. Daarenboven zijn de drukking en de temperatuur veranderlijk. Het totale bedrag der veranderlijke grootheden voor het stelsel van  $r$  fasen met  $n$  componenten is dus:

$$2 + (n - 1)r.$$

Nu is, zooals gezegd is, de potentiaal van elken component afhankelijk van de drukking, van de temperatuur en van de samenstelling van de phase en die betrekking van afhankelijkheid kan algebraïsch uitgedrukt worden. Nu moeten bij het evenwicht al deze potentialen en dus al deze algebraïsche uitdrukkingen, twee aan twee aan elkander gelijk zijn. Men kan dus als voorwaarde voor het evenwicht  $(r - 1)$  vergelijkingen opschrijven voor elken component (voor 2 fasen 1, voor 3 fasen 2, enz.). Men heeft dus voor  $n$  componenten:

$$n(r - 1) \text{ vergelijkingen}$$

en  $2 + (n - 1)r$  onafhankelijk veranderlijke grootheden, zoodat er:

$$2 + (n - 1)r - n(r - 1) = n + 2 - r$$

veranderlijke grootheden overblijven, die door de vergelijkingen niet bepaald zijn en waaraan dus een willekeurige waarde kan gegeven worden. Men drukt dit aldus uit: *Een stelsel van  $r$  fasen met  $n$  componenten bezit  $n + 2 - r$  vrijheidsgraden.* Als het aantal vrijheidsgraden 0, 1, 2, 3, enz. is, noemt men de stelsels resp. *non-, mono-, di-, trivariant.*

Wij willen het bovenstaande met enkele voorbeelden toelichten. Nemen wij een enkelen component, b.v. water. Als ijs, vloeibaar water en waterdamp met elkander in aanraking zijn, heeft men 3 fasen en dus een nonvariant stelsel, want  $n + 2 - r$  wordt dan

$1 + 2 - 3 = 0$ . Er is dus geen vrijheidsgraad; d. w. z. het evenwicht kan alleen bij een bepaalde temperatuur en drukking bestaan. Klaarblijkelijk is dit de temperatuur van  $0^\circ$  en een drukking van den damp van 4,6 m.M. Bij elke andere temperatuur of drukking verdwijnt een der fasen; bij vermeerdering van drukking de damp, bij temperatuursverhoging het ijs, enz. Heeft men alleen water en damp, dan is het stelsel mono-variant. Er is dan  $1 + 2 - 2 = 1$  vrijheidsgraad. Wij weten dan ook, dat water en damp bij verschillende temperaturen evenwicht met elkander kunnen maken. Bij zulke monovariante stelsels kan men met behulp van de bovengenoemde formule, door HORSTMANN op de dissociatieverschijnselen toegepast, quantitatief de verandering nagaan, die een kleine verandering van de temperatuur op de drukking en van de drukking op de smeltpunten uitoefent. Bij divariante stelsels, waar twee der veranderlijke grootheden willekeurig genomen kunnen worden, kan men slechts kwalitatief den invloed nagaan, die een verandering van temperatuur of drukking uitoefent. Men doet dit met behulp van den regel van v. 'T HOFF, die voor alle stelsels geldt en aldus luidt:

*Ieder evenwicht verschuift zich bij verhoging van temperatuur naar de zijde van het stelsel, dat onder opslorping van warmte ontstaat.*

*Ieder evenwicht verschuift zich bij verhoging van drukking in de richting van dat stelsel, hetwelk onder volume-vermindering ontstaat.*

Nemen wij als voorbeeld een stelsel met 2 componenten, salpeter en water. Een verzadigde oplossing van het zout vormt dan een divariant stelsel. Er zijn hier  $n + 2 - r = 2 + 2 - 2 = 2$  vrijheidsgraden. Men heeft slechts 2 fasen: vast zout en oplossing (vloeibaar zout met water, dat het smeltpunt heeft verlaagd). Men kan dus temperatuur en drukking willekeurig nemen; m. a. w. met reeksen verschillende temperaturen en drukkingen kan het evenwicht bestaan. Verhoogt men de temperatuur, dan gaat er meer vast zout in de oplossing over, omdat dit onder opslorping van warmte plaats vindt. Vermeerdering van drukking doet de oplosbaarheid van een zout toenemen, als het oplossen met contractie gepaard gaat. Een stelsel van vast salpeter, verzadigde oplossing en damp is monovariant. Er kan dan nog bij standvastige drukking evenwicht bestaan bij verschillende temperaturen. Een stelsel van ijs, vast zout, oplossing en damp is nonvariant. Het bestaat slechts bij bepaalde drukking en temperatuur; de laatste heet de kryohydratische.

IJs, zout, oplossing en damp zijn dan met elkander in evenwicht. Men spreekt dan van een *quadrupelpunt*; terwijl bij ijs en water en damp van 4,6 mM. bij een *tripelpunt* het evenwicht bestaat.

Wij willen nu de phasenleer toepassen op bijzondere gevallen. Wij doen daarvoor een keuze uit de eenvoudige bekende verschijnselen en de stelsels met één component, die in de eerste aflevering van het boek van prof. ROOZEBOOM behandeld worden. Het doel is te laten zien, welk een helder licht de phasenleer verspreidt over verschijnselen, die men betrekkelijk kort geleden slechts als feiten had te aanvaarden; hoe zij die verschijnselen leert rangschikken en ons zelfs in staat stelt feiten te voorspellen, die nog niet waargenomen zijn. Wat in het voorafgaande in 't algemeen gezegd is, vindt dan tevens nog nadere verklaring en toelichting.