

Weise aus einer bestimmten Zahl von chemischen Componenten zusammengesetzt sind und die sich gleichzeitig in verschiedenen Aggregatzuständen befinden. Jeden Theil des Systems, der physikalisch und chemisch homogen ist, bezeichnet er nach GIBBS als eine Phase desselben. Es bedeuten ε die gesammte Energie des Systems, η die gesammte Entropie, v das Gesamtvolumen, $m'_1, m'_2, \dots, m''_1, m''_2, \dots$ die Massen der in der ersten, zweiten, ... Phase vorhandenen chemischen Componenten. Nach dem Principe von der Vermehrung der Entropie ist das System im neutralen Gleichgewichte, wenn

$$D\varepsilon - Td\eta + pdv = 0.$$

Setzt man die Aenderung der Energie $D\varepsilon = \delta\varepsilon + d\varepsilon$, wo $\delta\varepsilon$ der durch eine Aenderung von η und v , $d\varepsilon$ der durch Aenderung der Massen bewirkte Antheil der Gesamtveränderung ist, so wird

$$\delta\varepsilon = Td\eta - pdv,$$

also

$$d\varepsilon = m'_1 dm'_1 + \mu'_2 dm'_2 + \dots + \mu''_1 dm''_1 + \mu''_2 dm''_2 + \dots + \dots = 0.$$

Die Factoren μ sind die partiellen Differentialquotienten der Energie nach den Massen und heissen nach GIBBS die Potentiale der chemischen Componenten. Wenn die Bedingung des Gleichgewichts nicht erfüllt ist, so verläuft der Process stets so, dass

$$\Sigma \mu' dm' + \Sigma \mu'' dm'' + \dots < 0.$$

Im Gleichgewichtszustande müssen die Potentiale der einzelnen chemischen Componenten, deren Zahl k sei, in sämtlichen i Phasen je einen bestimmten constanten Werth besitzen:

$$\begin{aligned} \mu'_1 = \mu''_1 = \mu'''_1 = \dots = \mu^i_1; \mu'_2 = \mu''_2 = \mu'''_2 = \dots = \mu^i_2; \dots \\ \mu'_k = \mu''_k = \mu'''_k = \dots = \mu^i_k. \end{aligned}$$

Dies sind $k(i - 1)$ Gleichungen, zu denen i Zustandsgleichungen kommen von der Form:

$$\begin{aligned} p = f' \left(T, \frac{m'_1}{v'}, \frac{m'_2}{v'}, \dots \right) = f'' \left(T, \frac{m''_1}{v''}, \frac{m''_2}{v''}, \dots \right) \\ \dots = f^i \left(T, \frac{m^i_1}{v^i}, \frac{m^i_2}{v^i}, \dots \right). \end{aligned}$$

Es sind aber $ik + 2$ Unbekannte vorhanden: p , T und die Dichtigkeiten m/v ; den Bedingungen des Gleichgewichts wird also genügt, wenn $k(i - 1) + i = ik + 2$, d. h., wenn $i = k + 2$.

„Ist die Zahl der chemischen Componenten gleich k , so existirt ein bestimmtes System von zusammengehörigen Werthen des Druckes,