

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0093

LOG Titel: 25. Der Tripelpunkt

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

wird, beträgt die dabei aufgenommene Wärmemenge $T(s' - s'')$; die geleistete Arbeit ist $p(v' - v'')$. Nach dem ersten Hauptsatz wird daher die Änderung der inneren Energie der Masseneinheit:

$$u' - u'' = T(s' - s'') - p(v' - v''),$$

woraus

$$u' - Ts' + pv' = u'' - Ts'' + pv''.$$

Mit Rücksicht auf die Definition der thermodynamischen Potentiale können wir hierfür einfach schreiben:

$$(141) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p.$$

Soll also Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, so müssen die thermodynamischen Potentiale bei gegebenem Druck für beide Phasen einander gleich sein. Da diese Potentiale als Funktionen von p und T zu denken sind, so liefert (141) zugleich die *gesuchte Darstellung der Sättigungskurve* in den Koordinaten p und T .

Es ist indessen zu der hier abgeleiteten Gleichheit noch folgendes zu bemerken. Die Definitionen der Energie und der Entropie enthalten je eine willkürliche Integrationskonstante (s. Nr. 4 und Nr. 11); infolge dessen wäre unsere obige Gleichung nur bis auf ein unbestimmtes Zusatzglied von der Form $A + BT$ richtig, wenn es lediglich möglich wäre, Phasenänderungen auf *diskontinuierlichem Wege* vorzunehmen. Dem gegenüber zeigt die Theorie des kritischen Punktes (s. den folgenden Art.), dass man bei vielen, wenn nicht bei allen Stoffen von der einen zu der anderen Phase durch eine *kontinuierliche Folge von Zustandsänderungen* übergehen kann (nämlich auf einem Wege, welcher in der p, v -Ebene den kritischen Punkt umfasst). Es ist klar, dass auf diese Weise die Unbestimmtheit des Zusatzgliedes gehoben und unsere Gleichung als genau gültig erwiesen werden kann.

Die Sättigungskurve trennt solche Gebiete der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$ von solchen Gebieten, wo $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$ ist. Handelt es sich um ein System, in dem beide Phasen vorhanden sind, ohne dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, so findet bei festgehaltenen Werten von p und T eine Umsetzung in dem Sinne statt, dass der Stoff derjenigen Phase zustrebt, in der der Wert von \mathfrak{F} der kleinere ist (vgl. Nr. 14c). Man kann hiernach im Sinne von Nr. 17c auch sagen: der Stoff ist in demjenigen Gebiet der (p, T) -Ebene, wo $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$ ist, *in der niederen Phase stabil*, dagegen in demjenigen Gebiet, wo $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$, *in der höheren Phase*.

25. Der Tripelpunkt. Es sind viele Stoffe bekannt, welche in allen drei Aggregatzuständen, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase bestehen können. Man denke z. B. an Wasser. Fälle von

Koexistenz desselben Stoffes in drei verschiedenen Phasen, von denen z. B. zwei fest sind, bringt der nächste Artikel. Auch die folgenden Sätze gelten nicht nur für die drei Aggregatzustände, sondern für drei beliebige koexistierende Phasen.

$\mathfrak{F}_p, \mathfrak{F}_p'', \mathfrak{F}_p'''$ mögen die Potentiale bei gegebenem Druck für die Masseneinheit in den drei Phasen bedeuten. Aus der vorigen Nr. folgt, dass der Stoff gleichzeitig in der zweiten und dritten Phase im Gleichgewicht sein kann, wenn Druck und Temperatur so beschaffen sind, dass sie der Gleichung $\mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p'''$ genügen, dass der Stoff gleichzeitig in der dritten und ersten Phase im Gleichgewichtszustande vorkommen kann, wenn die Gleichung $\mathfrak{F}_p''' = \mathfrak{F}_p'$ erfüllt ist, und endlich in der ersten und zweiten Phase, wenn $\mathfrak{F}_p' = \mathfrak{F}_p''$ gilt. *Infolgedessen kann er in allen drei Phasen zugleich bestehen, wenn*

$$(142) \quad \mathfrak{F}_p' = \mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p'''.$$

Diese Doppelgleichung bestimmt die beiden Variablen p und T vollständig. Es giebt daher nur ein oder eine endliche Anzahl von Wertepaaren p, T , bei denen alle drei Phasen zugleich Bestand haben. In der pT -Ebene bestimmen diese Wertepaare ein oder mehrere Punkte. Dieselben heissen *Tripelpunkte*⁷⁸⁾.

Bei Wasser giebt es einen Tripelpunkt für die Phasen der drei Aggregatzustände und dieser kann leicht experimentell untersucht werden⁷⁹⁾. Hier werden die drei Kurven $\mathfrak{F}_p = \mathfrak{F}_p', \mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p''', \mathfrak{F}_p''' = \mathfrak{F}_p'$ als *Dampf-, Eis- und*

Rauhrost-Kurve bezeichnet. Alle drei Kurven schneiden sich notwendig in einem gemeinsamen Punkte, dem Tripelpunkte.

Konstruiert man die drei Kurven (Fig. 5) und bedenkt, dass diejenige Phase stabil ist, welcher der kleinste Wert von \mathfrak{F} zukommt,

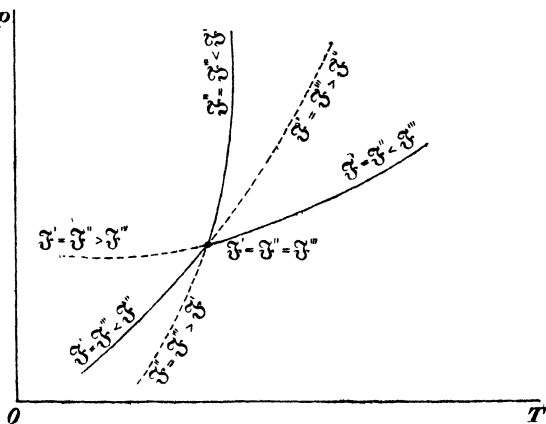


Fig. 5.

78) Die Möglichkeit des Tripelpunktes wurde von *Regnault* ausgesprochen (Paris, Mém. 16 (1847), p. 751) und seine Existenz von *James Thomson* nachgewiesen (Phil. Mag. (4) 47 (1874), p. 447).

79) Bei Wasser entspricht der Tripelpunkt einer Temperatur von $0,0074^{\circ}\text{C}$. und einem Druck von $0,00614\text{ atm}$.

so erkennt man, dass die punktierten Linien der Figur labilen und nur die ausgezogenen stabilen Zuständen entsprechen.

Die Verteilung dieser Kurven in der Nähe des Tripelpunktes⁸⁰⁾ kann dadurch untersucht werden, dass man ihre Schnittpunkte mit einer zur Axe OP parallelen Geraden bestimmt, die zu einer von der Temperatur des Tripelpunktes um den kleinen Betrag ΔT abweichenden Temperatur gehört. Bedeutet Δp_{23} den Betrag, um welchen der Druck im Schnittpunkte jener Geraden mit der Trennungslinie $\mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p'''$ von dem Druck im Tripelpunkte abweicht und haben Δp_{31} , Δp_{12} die entsprechende Bedeutung für die anderen Trennungslinien, so gilt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial p} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial p}\right) \Delta p_{23} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}_p''}{\partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}_p'''}{\partial T}\right) \Delta T = 0$$

und zwei entsprechende Gleichungen für die Schnittpunkte unserer zu OP parallelen Geraden mit den beiden anderen Trennungslinien. Nun ist aber $\partial \mathfrak{F}' / \partial p = v'$ das Volumen der Masseneinheit in der höchsten Phase etc.; substituiert man diesen Wert und addiert die drei genannten Gleichungen, so ergibt sich

$$(143) \quad (v'' - v''') \Delta p_{23} + (v''' - v') \Delta p_{31} + (v' - v'') \Delta p_{12} = 0.$$

Diese Gleichung ist der Gleichung von *Moutier*

$$(143') \quad (\Delta p_{31} - \Delta p_{23}) (v''' - v') = (\Delta p_{12} - \Delta p_{23}) (v'' - v')$$

äquivalent, der sich durch cyklische Vertauschung der Indices zwei gleichwertige Ausdrücke, z. B.

$$(143'') \quad (\Delta p_{12} - \Delta p_{31}) (v' - v'') = (\Delta p_{23} - \Delta p_{31}) (v''' - v'')$$

an die Seite stellen lassen. Ist $v' > v'' > v'''$, so folgt aus der letzten Gleichung wegen der entgegengesetzten Vorzeichen von $v' - v''$ und $v''' - v''$, dass auch $\Delta p_{12} - \Delta p_{31}$ und $\Delta p_{23} - \Delta p_{31}$ entgegengesetzte Vorzeichen haben. Es liegt also Δp_{31} zwischen Δp_{12} und Δp_{23} und man hat die Regel: *Wenn man in der (p, T)-Ebene in der Nähe des Tripelpunktes eine Parallele zur p-Axe zieht und sie zum Schnitt mit den drei Trennungskurven bringt, so entspricht der mittelste Schnittpunkt derjenigen Phasenänderung, die mit der grössten Volumänderung verbunden ist*⁸¹⁾.

Nehmen wir schliesslich einen Stoff, der in mehr als drei Phasen vorkommt, sagen wir z. B. in vier Phasen, so verlangt die Bedingung dafür, dass alle vier Phasen bei gleichem Druck und gleicher Tem-

80) Die folgenden Auseinandersetzungen gründen sich auf die Arbeiten von *J. Moutier*, Paris, Bull. soc. phil. (6) 13 (1876), p. 60; (7) 1 (1877), p. 7; 2 (1878), p. 247; 3 (1879), p. 233; 5 (1880), p. 31.

81) Im übrigen sei verwiesen auf *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 206; *J. Moutier*, Ann chim. phys. (5) 1 (1874), p. 343.

peratur nebeneinander möglich sind, dass die vier Potentiale \mathfrak{F}'_p , \mathfrak{F}''_p , \mathfrak{F}'''_p , \mathfrak{F}^{IV}_p durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}^{IV}_p.$$

Da aber diese dreifache Gleichung nur zwei Variable p und T enthält, so ist es im allgemeinen unmöglich, ihr zu genügen und wir schliessen, dass im allgemeinen nicht mehr wie drei Phasen desselben Stoffes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur koexistieren können.

Allgemein erkennen wir, solange wir es mit einem einzelnen Stoff zu thun haben: 1) Es können drei Phasen in einem oder mehreren Punkten der (p, T) -Ebene zusammen bestehen. 2) Zwei Phasen können längs einer oder mehrerer Linien der (p, T) -Ebene nebeneinander bestehen. 3) In allen übrigen Punkten der (p, T) -Ebene ist nur eine Phase im Gleichgewicht und zwar im stabilen Gleichgewicht nur in den Punkten gewisser Flächenräume, welche durch die unter 2) genannten Kurven begrenzt werden.

Im ersten Falle heisst das System *invariant*, da weder sein Druck noch seine Temperatur variiert werden können, ohne dass sich die Phasenzahl verringert. Im zweiten Falle nennt man das System *univariant*, da entweder p oder T geändert werden können, wenn nur die andere dieser beiden Variablen entsprechend so geändert wird, dass der Punkt (p, T) auf der vorgenannten Kurve verbleibt. Im dritten Falle spricht man von einem *bivarianten* System, da sowohl p wie T unabhängig von einander variiert werden dürfen, vorausgesetzt, dass der Punkt p, T nicht die Grenzen desjenigen Gebietes verlässt, in dem sich die betrachtete Phase im stabilen Gleichgewicht befindet.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf den Fall, wo eine Reihe von Stoffen an die Stelle des bisher betrachteten einzelnen Stoffes tritt, bildet die *Phasentheorie* von Gibbs, zu der wir nun übergehen.

26. Gleichgewicht chemischer Systeme⁸²⁾. Unser System sei aus den Massen m_a, m_b, \dots, m_k von k verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, die wir A, B, \dots, K nennen mögen, und stehe unter dem gleichmässigen Drucke p ; die gemeinsame Temperatur des Systems sei T . Wir setzen das System zunächst als homogene Mischung der k Stoffe voraus. Die gesamte Energie U hängt jetzt nicht nur von dem Gesamtvolumen V und der Entropie S ab, sondern auch von den Massen m_a, m_b, \dots, m_k . Man füge die Menge dm_k des Stoffes K hinzu und nenne den Zuwachs der gesamten Energie bei gleich blei-

82) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1876—1878), p. 108, 343.