

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_0354

LOG Titel: I. Allgemeines über thermodynamische Zustandgleichungen und Diagramme.

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 there 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

setzende Wärmeeinheit definiren wir durch $1 \text{ cal} = 4,188 \text{ internationale Thermojoule}$ ²⁹⁾.

e) Für die durch die Bestimmungen von c und d für Kelvingrad und Thermojoule mit Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (14) festgelegte Entropieeinheit ($1 \text{ Thermojoule}/1^\circ\text{K}$) ³⁰⁾ ist der Name *Clausius*, für dieselbe pro Sekunde, die Einheit der Änderung der Entropie mit der Zeit, der Name *Carnot* vorgeschlagen ³¹⁾.

I. Allgemeines über thermodynamische Zustandsgleichungen und Diagramme.

a) Thermodynamische Zustandsgleichungen.

1. Bestimmung der thermodynamischen Grössen einer Phase ³²⁾ durch ihre Komponenten und ihren Zustand. Bemerkungen über ihre Bestandteile und ihre Molekülarten. a) Wir beschränken uns zunächst ³³⁾ auf die Betrachtung von mit der Zeit unveränderlichen ³⁴⁾,

29) International, weil es als realisirte Einheit dienen soll um die Ergebnisse genauer Wärmemessungen möglichst unabhängig von anderen Daten anzugeben, Thermojoule im Gegensatz zu dem auf elektrischem Wege realisirten *internationalen Elektrojoule*. Es ist das internationale Thermojoule, bis spätere Messungen einen anderen Wert für J liefern (vergl. z.B. Fussn. 28 Schluss), gleich $10^{-2} \text{ dm}^3\text{-Megabarye}$, oder Fussn. 20 entsprechend $1 \text{ m}^3\text{-Centitor}$.

30) Die von *Th. W. Richards*, Proc. Amer. Acad. 36 (1904), p. 327, vorgeschlagene gleichdimensionale Einheit von Wärmekapazität, der *Mayer* ($1 \text{ Joule}/1 \text{ Grad}$), bezieht sich auf Temperaturdifferenzen, nicht auf absolute Temperaturen. Unter *Wärmekapazität* eines bestimmten Körpers verstehen wir die Wärmemenge, die nötig ist, um diesen Körper 1 Grad zu erwärmen. Um Zweideutigkeiten (vergl. Fussn. 599) zu vermeiden, wäre es besser, den Namen *Wärmungswert* des Körpers einzuführen.

31) *H. Kamerlingh Onnes*. Bull. Ass. Internat. du froid 2 (1914), p. 68. In Verbesserung des Rapp. 1er Congr. Internat. du froid (1908) t. 2, p. 439 von ihm gegebenen Vorschlags. Es wäre dem von der Commission der Ass. Internat. du froid ¹⁹⁾ gemachten Vorschlag entsprechend Centitor ¹⁹⁾, Kubikmeter ²⁰⁾, Kelvingrad, Joule [wenn es sich um eine Wärmeeinheit handelt präziser Thermojoule ²⁹⁾], Clausius, Carnot, das für die praktische Thermodynamik geeignete *internationale Maasssystem*.

32) Wir sprechen kurz von einer Phase auch in der Bedeutung des strengeren Ausdrucks: Stoff, der sich in einer Phase befindet.

33) Für den weiter von uns betrachteten Fall des gesättigten Gleichgewichts koexistierender Phasen siehe Nr. 3c, 7 u.s.w., für Betrachtungen über statistische Mechanik Nr. 46 (vergl. Fussn. 38).

34) Die Zeit, während welcher wir eine Phase betrachten, soll also noch klein sein, verglichen mit der Zeit, in welcher eine aus einer solchen Zahl von Atomen bestehende Menge, dass in deren Mittelwertseigenschaften die individuellen (generalisirten) Koordinaten und (generalisirten) Geschwindigkeiten der Atome nicht mehr bestimmend auftreten (vergl. Fussn. 38), eine merkliche Änderung erleiden kann (*J. J. Thomson*, Electricity and Matter, Westminster 1904, p. 103), gross aber verglichen mit der mittleren Zeit, die zwischen den aufeinanderfolgenden Zusammenstössen eines Moleküls mit anderen verläuft. Vergl. auch Fussn. 52.

ruhenden ³⁵⁾, gleichtemperirten, von gerichteten Spannungen freien ³⁶⁾, über Dimensionen, welche gross gegen die molekularen sind, sich homogen ³⁷⁾ ausdehnenden, und allseitig homogen umringten *Phasen* ³⁸⁾ und sehen ab von der allgemeinen Gravitation sowie von elektrischen und magnetischen Erscheinungen ³⁹⁾. Der Wert der thermodynamischen Grössen für eine bestimmte Gewichtsmenge eines Stoffes in einer *homogen aequilibrirten* Phase wird dann erstens bestimmt durch die Anzahl und Art der *Gibbs'schen Komponenten* ⁴⁰⁾ dieser Phase und, wenn die Zahl der Komponenten grösser als eins ist, durch den Gehalt des Gemisches an denselben, sodann durch den Zustand ³⁸⁾, der bestimmt wird durch das Volumen und die Temperatur, zu welcher Angabe noch solche hinzugehören können, welche nötig sind, eine etwaige Mehrdeutigkeit aufzuheben, z.B. Angaben über den Kristallzustand.

Um über die Zahl der Komponenten der Phase zu entscheiden, hat man zu untersuchen, ob aus derselben durch andere ⁴¹⁾ als chemische Mittel in wechselnden Verhältnissen Stoffe von verschiedenen che-

35) Für die Thermodynamik bewegter Systeme entsprechend den Gleichungen der elektromagnetischen Theorie bewegter Körper, siehe *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 29 (1907), p. 542, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 1, *F. Hasenöhrl*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 116 (1907), p. 1391, 117 (1908), p. 207, *A. Einstein*, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 4 (1907), p. 411, *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145 (vergl. Nr. 3). Vergl. auch Fussn. 519.

36) Über die Beziehung der Gleichungen zwischen den gerichteten Spannungen und den entsprechenden *Deformationen* zu der Zustandsgleichung, siehe Fussn. 60.

37) Allerdings wird bei der Betrachtung von einigen für die Kenntnis der Zustandsgleichung wichtigen Erscheinungen die Kapillarität ^{38a)} sowie auch die Gravitation ⁵⁷²⁾ berücksichtigt oder kommen durch die Molekularbewegung bedingte beobachtbare Inhomogenitäten in Betracht (Nr. 50).

38) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24 und 26 (siehe auch *J. W. Gibbs* [c] p. 152). Wir bestimmen die Phase nur durch die Mittelwerte über eine so grosse Zahl von Molekülen und über eine so lange (vergl. aber Fussn. 34) Zeit, dass dieselben als konstant angesehen werden können, betrachten also den *Makrozustand* (vergl. *M. Planck* [c] p. 47 u.f.), im Gegensatz zu dem *Mikrozustand*, in dessen Bestimmung die speziellen (generalisirten) Koordinaten und (generalisirten) Geschwindigkeiten der individuellen Moleküle in einem bestimmten Zeitpunkt eingehen, und der die statistische Phase (Nr. 46c, vergl. auch Nr. 46a) bildet.

39) Bemerkt sei aber, dass jedem Stoff gleichgewichtsmässig immer Ionen oder Elektronen zugefügt sind. Von den, falls keine besondere Fürsorge getroffen ist, durch eine durchdringungskräftige, von radioaktiven Stoffen herrührende Strahlung bedingten zugefügten sehen wir aber ab.

40) Vergl. *J. W. Gibbs* [c] p. 117 u. f. Dieselben sind die unabhängig veränderlichen Bestandteile einer Phase, mit denen sich die andern, dem jeweiligen Zustand nach, in ein bestimmtes Gleichgewicht einstellen. Erläuterungen zur Wahl der Komponenten *H. W. Bakhuis Roozeboom* ZS. physik. Chem. 15 (1894), p. 145 und [a] p. 16.

41) Z.B. Diffusion oder Überführung in andere Phasenkomplexe (Fraktionierung).

mischen Eigenschaften, die *abtrennbaren Bestandteile* ⁴²⁾, auszuschleiden sind, und zu sehen, wie dieselben in ihrer Gesamtheit bei den Bedingungen des Versuchs aus einer kleinst möglich angenommenen Zahl chemisch von einander unabhängiger Bestandteile ⁴²⁾ oder Gruppen von Bestandteilen, welche eben die Komponenten sind, abgeleitet werden können. Ist die Zahl der Komponenten grösser als eins, so gehört die Phase einem zwei- oder mehr-komponentigen *Gemisch (Mischung)* an. (Vergl. auch Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 75.)

b) Im Allgemeinen bleibt die Zahl der Komponenten eines Stoffes von stöchiometrisch unveränderlicher Zusammensetzung bei kontinuierlicher Überführung einer Phase in andere unter verschiedenen Versuchsbedingungen nicht dieselbe ⁴³⁾ und noch weniger ist dies der Fall mit der Zahl der abtrennbaren Bestandteile, von welchen jeder wieder der Inbegriff verschiedener zu einem oder mehreren Bestandteilen gehörenden *Molekülarten* in bestimmten Verhältnissen zu einander sein kann.

Ein einkomponentiger Stoff, in dem keine Veranlassung ist, mehr als einen Bestandteil anzunehmen, kann unter kontinuierlicher Änderung der Phase bei der Überschreitung einer gewissen Temperaturgrenze in ein Gemisch verschiedener abtrennbarer Bestandteile übergehen [Beispiel Wasserdampf nach *Sainte-Claire-Deville* oberhalb 1000° C ⁴⁴⁾]. Tritt der spezielle Fall ein, dass aus dem Gemisch die *Stammkomponente* und *derivirte Bestandteile* von derselben stöchiometrischen Zusammensetzung, aber anderen Eigenschaften bei geänderten Versuchsbedingungen abgetrennt werden können, so ist der ursprüngliche Stoff unter diesen Versuchsbedingungen teilweise *isomerisirt*, *polymerisirt* oder *depolymerisirt* (Beispiel Acetaldehyd). Es bilden beide letztgenannte Änderungen spezielle Fälle fortschreitender oder rückgehender *Dissoziation*.

Sind aus einer Phase keine verschiedenen Bestandteile abzutrennen, so kann dennoch in gewissen Fällen sicher gestellt werden, dass polymerisirte oder depolymerisirte Stoffe als weitere Bestandteile anzunehmen sind, deren Gleichgewicht sich so schnell einstellt ⁴⁵⁾, dass die sich auf

42) Wir verwenden das Wort Bestandteil in seiner allgemeinen Bedeutung, beschränken diese also nicht wie *Bryan*, Enc. V 3 Nr. 26 (siehe auch *Bancroft*, The Phase Rule, Ithaca N. Y. 1897, p. 226, dessen Konstituenten auch denkbare Bestandteile umfassen).

43) Beispiele siehe *Bakhuis Roozeboom*, l. c. Fussn. 40.

44) Vergl. *W. Nernst* und *H. v. Wartenberg*, Göttinger Nachrichten, Math.-phys. Kl. 1905, p. 35.

45) Eine Spur eines Katalysators kann hierauf von Einfluss sein. *H. W. Bakhuis*

die Phase beziehenden thermodynamischen Grössen eindeutig durch die Angabe eines der Bestandteile neben Temperatur und Volumen bestimmt werden [so z.B. ⁴⁶) bei der Dissoziation von N_2O_4]. Auch diese Fälle gehören ebenso wie die vorher angeführten in die Chemie.

Wir schliessen alle solche Fälle aus und beschränken uns also bei den einkomponentigen Stoffen auf den Fall, dass die einkomponentige Phase nur einen Bestandteil enthält ⁴⁷).

Verschiedene Erscheinungen können veranlassen, auf weniger zwingende Gründe als für den letzten Fall angeführt werden können, bei einem einkomponentigen Stoff mit nur einem Bestandteil eine der Beimischung (vergl. Nr. **35a**) eines polymeren Stoffes analoge, durch jeweilige Werte von Temperatur und Volumen vollständig bestimmte Beimischung von Molekülarten oder Gruppen von Molekülarten zu den gewöhnlichen Molekülarten oder Gruppen von Molekülarten anzunehmen (Beispiele Nr. **35b**, vergl. Fussn. 340). Man hat dann einen *assoziirten* einkomponentigen Stoff (Nr. **35**) ⁴⁸).

c) Ausser mit der Klasse der Stoffe mit einer Komponente, speziell der Stoffe mit einem Bestandteil, die nach vielen Richtungen hin stark bearbeitet ist, werden wir uns mit der mit zwei Komponenten ⁴⁹), wengleich dieselbe quantitativ kaum durchmustert ist, zu beschäftigen haben wegen der sich auf dieselben beziehenden wichtigen, vorzugsweise qualitativen Untersuchungen (Abschn. **IVb**); die mit drei und mehr Komponenten ⁴⁹), die nur noch eben in Angriff genommen ist, werden wir nur ganz kurz berühren.

Den Gehalt eines Gemisches an den Komponenten geben wir durch die *molekularen Gehalte* ⁵⁰) $x, y \dots$ an, welche wir durch

Roozeboom [a] p. 54; Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1902, p. 280; vergl. auch *J. D. van der Waals* [e] Okt. 1902.

⁴⁶) Durch die den Dissoziationsgesetzen entsprechende Färbung. Vergl. weiter *J. W. Gibbs*, Amer. J. of Sc. (3) 18 (1879), p. 277, 371.

⁴⁷) Siehe weiter den Artikel über Physikalische Chemie.

⁴⁸) Bei den assoziirten Stoffen (Nr. **35**) werden die Gründe dieselben als solche aufzufassen der Zustandsgleichung oder Erscheinungen, die enge mit denselben zusammenhängen, entlehnt.

⁴⁹) Die mit zwei Komponenten werden auch wohl *binäre*, die mit drei *ternäre Gemische (Mischungen)* genannt u.s.w. Für die Bedeutung der Untersuchung binärer Gemische mit kleinem Gehalt an einem der Komponenten für die experimentelle Bestimmung der Zustandsgleichung reiner einkomponentiger Stoffe vergl. Nr. **67e**.

Die Untersuchung der binären Gemische ist unumgänglich für das Vorstudium der Zustandsgleichung der einkomponentigen Stoffe, sowohl der assoziirten (Nr. **69c**), wie auch der nicht assoziirten wegen der immer anzunehmenden Konglomeratentbildung (Nr. **48, 49**).

⁵⁰) Zuerst *M. Planck* l. c. Fussn. 4. Man gibt auch wohl die *Konzentration*, d. h. den nach Gewichtsmengen berechneten Gehalt, an. Z.B. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. **26**, *Planck* [a] § 216. (Vergl. Fussn. **92**.)

$$x = \frac{\frac{m_a}{M_a}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b} + \dots}, \quad y = \frac{\frac{m_b}{M_b}}{\frac{m_a}{M_a} + \frac{m_b}{M_b} + \dots} \quad \text{u.s.w.}, \quad (1a)$$

wo $m_a, m_b \dots$ die in dem Gemisch anwesenden Gewichtsmengen der Komponenten mit den Molekulargewichten $M_a, M_b \dots$ vorstellen, definieren. Wir definieren weiter die *molekulare Gewichtsmenge des Gemisches* ⁵⁴⁾ durch

$$M = M_a x + M_b y + \dots \quad \text{u.s.w.} \quad (1b)$$

2. Näheres über die Art des Gleichgewichts. a) Wir nennen in Ausführung von Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 17 eine Phase *lokal stabil* oder kurz *stabil*, wenn sie für alle kleinen Änderungen stabil ist, *relativ stabil* ⁵²⁾ eine solche, die in ein stabiles System von demselben Volumen und derselben Energie mit grösserer Entropie (ein *mehr stabiles* System) übergehen kann, wenn diese Überführung in mehr stabile Zustände bei ungeänderter Temperatur entweder nur durch labile Zustände hindurch oder gar nicht durch Gleichgewichtszustände hindurch stattfinden gedacht werden kann, *absolut stabil*, wenn sie sich in dem bei gegebener Energie und gegebenem Volumen am meisten stabilen Zustände befindet, *metastabil* ⁵³⁾, wenn sie in ein mehr stabiles System stabil koexistirender Phasen (vergl. b) mit demselben Volumen und derselben Energie übergehen und ohne Überschreitung von labilen Zuständen in eine dieser Phasen übergeführt werden kann ⁵⁴⁾ ⁵⁵⁾ (vergl. auch Fussn. 160). Die Gren-

51) Entsprechend einer für jeden Gehalt gleichen Zahl von Molekülen.

52) Auf die Frage ob nach genügend langer Zeit, den Gesetzen der statistischen Mechanik gemäss (Nr. 46), jede relativ stabile Phase in ein absolut stabiles System übergeht, gehen wir nicht ein. Für den Begriff „*faux équilibres*“ von *Duhem*, welcher nach Ansicht der Ref. sich auf den des relativ stabilen Gleichgewichts zurückführen lässt, sei auf den Art. Physikalische Chemie verwiesen. Für einen möglichen Zusammenhang mit dem Verschwinden von Freiheitsgraden vergl. Fussn. 643. Für einen solchen mit der den inneren Zustand der Atome bedingenden *Corpusculartemperatur*, indem z.B. die hohe *Corpusculartemperatur* des H_2 -Moleküls dasselbe für andere Moleküle, z.B. O_2 , solange die *Molekular-* oder *Corpusculartemperatur* der letzteren noch nicht hoch genug ist, unangreifbar macht, vergl. *J. J. Thomson*, l. c. Fussn. 34, p. 101.

53) Diese Bezeichnung wurde eingeführt von *Ostwald* [b] p. 517.

54) Die Kennzeichnung einer Phase als metastabil hat sich denn auch immer auf eine bestimmte, in stabiler Koexistenz mit einer anderen mögliche Phase zu beziehen. Eine Phase kann zu gleicher Zeit stabil, metastabil mit Bezug auf eine Phase a oder mehrere Phasen a, b, \dots , und relativ stabil mit Bezug auf ein oder mehrere Systeme oder Phasen l, m, \dots sein. Man ziehe zur Erläuterung die *Gibbs'schen* Tangentialflächen und ihre Berührungsebenen (vergl. Fussn. 108) heran.

55) Metastabile Phasen, die nur bei Temperaturerhöhung entstehen können, nennt *F. M. Jaeger*, *Chem. News* 96 (1907), p. 100, *prostable* Phasen.

zen der Temperatur und des Volumens, innerhalb welcher die verschiedenen Phasen bei unveränderter Zusammensetzung in diesen verschiedenen Arten des Gleichgewichts (vergl. auch Fussn. 101) sich befinden, bestimmen die *absolut stabilen*, *relativ stabilen* und *metastabilen* (Beispiel Nr. 17c) *Existenzgebiete*. Labile Gleichgewichtszustände, die bei unveränderter Zusammensetzung mit der Natur der Phase vereinbar sind, bilden das *labile Existenzgebiet* (Beispiel Nr. 17c). Die Existenzgebiete der verschiedenen Phasen eines Stoffes bilden zusammen das entsprechende *homogene Existenzgebiet* dieses Stoffes. Es wird durch Werte der Temperatur und des Volumens abgegrenzt, die im Allgemeinen verschieden sein werden je nachdem man für die Beurteilung, ob die Zusammensetzung der Phase sich ändert, die Existenz von Komponenten oder von Bestandteilen ins Auge fasst.

b) Die heterogenen Gleichgewichte von gesättigt *koexistirenden* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24) Phasen (vergl. Nr. 3c), welche Gleichgewichte *neutral* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 17, vergl. auch Fussn. 101) sind, werden nach den gleichen Merkmalen wie die einzelne Phase (vergl. a) in lokal stabile, relativ stabile, absolut stabile unterschieden.

3. **Thermische Zustandsgleichung, kalorische Grundgleichung und fundamentale Zustandsgleichungen.** a) Die *thermische Zustandsgleichung für einen Stoff* ⁵⁶⁾ ⁵⁷⁾ nennen wir die Gleichung ⁵⁸⁾, welche erlaubt, den Druck zu bestimmen, unter dem dieser Stoff mit bestimmten x, y, \dots bei gegebenem Volumen, gegebener Temperatur und gegebenen etwaigen Kristallparametern in ruhenden (vergl. Fussn. 35), homogenen (vergl. Fussn. 176 und Fussn. 37), *aequilibrierten* Phasen bestehen kann, abgesehen von der Frage, ob dieser Gleichgewichtszustand experimentell erhalten bleiben kann oder nicht (vergl. c).

Eine *kalorische Grundgleichung* nennen wir eine solche, welche

56) Dem entsprechend nennen wir nach *van der Waals* [b] p. 51, [d] p. 3 *thermische Größen* die, welche aus p, v, T aufzubauen sind, wie $dp/dT, dv/dT$ u.s.w. und in welchen $\partial u/\partial T$ nicht eingeht. Aus den *thermischen Größen ableitbare kalorische* sind z. B. isotherme Energiedifferenzen, latente Wärmen, Unterschiede verschiedener spezifischer Wärmen. Gleichungen für diese sowie für jene sind als Teile der Zustandsgleichung aufzufassen. Ist z. B. λ gegeben, so bedeutet dies, dass $dp/dT. (v' - v'')$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138)] bekannt ist.

57) Über den Beweis der Existenz einer solchen mit Hilfe der beiden Hauptsätze der Thermodynamik und gewisser auf elektromagnetische Vorgänge im Vakuum bezüglicher Tatsachen siehe *A. Byk*, Ann. d. Phys. (4) 19 (1906), p. 441.

58) Wir verstehen hierunter auch einen etwaigen Komplex von Gleichungen, Nr. 51b, Nr. 48, vergl. auch Fussn. 60.

für eine zusammenhängende, das ganze Temperaturgebiet durchlaufende Reihe von Zuständen eines einkomponentigen Stoffes die Energiedifferenzen mit einem Nullzustand anzugeben erlaubt. Eigentümlichkeiten derselben, durch welche sich verschiedene Stoffe unterscheiden, können (Nr. 43) mit solchen der thermischen Zustandsgleichung in Beziehung gebracht werden. Es sind beide Gleichungen also nicht mehr, wie früher üblich, als voneinander unabhängig zu behandeln und werden für die Ableitung der thermischen Zustandsgleichung die Beziehungen der kalorischen Grundgleichung zu der Konstitution (Abschn. IIb und d, Nr. 57) von besonderem Interesse.

Aus den kalorischen Grundgleichungen der Komponenten sind für alle Zustände eines eventuell mehrkomponentigen Stoffes, letzterenfalls unter der Nr. 54e erwähnten Voraussetzung (vergl. Nr. 66b und 53c), mit Hilfe der thermischen Zustandsgleichung (Nr. 54) die Energiedifferenzen mit demselben als Ausgangspunkt gewählten Zustand, also die *kalorische Zustandsgleichung*, abzuleiten.

Die *fundamentalen Zustandsgleichungen*, abgekürzt *Fundamentalgleichungen*, von Gibbs werden aus der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung gebildet und geben geeignete thermodynamische Grössen, jede als Funktion der dabei geeigneten unabhängigen Variablen⁵⁹⁾, in der Weise, dass man aus einer solchen Funktion alle thermischen und kalorischen Grössen ableiten kann. Man kann (vergl. c) die Fundamentalgleichungen, wenn sie sich *über alle homogenen* Zustände desselben Stoffes erstrecken, als die *vollständigen* Zustandsgleichungen betrachten⁶⁰⁾.

b) Die thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand normaler (Nr. 35b) einkomponentiger Stoffe bildet, dem Stande der molekulartheoretischen Forschung entsprechend, den Hauptgegenstand unsrer Betrachtungen (in Abschn. II und VI). Der fluide Zustand geht aber kontinuierlich in den glasigen über. Auch aus anderen Gesichtspunkten muss weiterhin bei dem Studium der Zustandsgleichung auf

59) Gibbs [c] p. 142. Die vier ersten der dort p. 143 genannten 5 einander vollständig äquivalenten Arten von Gleichungen bestimmen je eine der Grössen $\mathfrak{F}_{sv} \dots$, $\mathfrak{F}_{vT} \dots$, $\mathfrak{F}_{sp} \dots$, $\mathfrak{F}_{pT} \dots$. Sind diese Grössen in den zugehörigen unabhängigen Variablen explizite dargestellt, so nennen wir dieselben Fundamentalgrössen (vergl. Nr. 10a).

60) Für CO_2 findet sich Nr. 18a die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*, die (vergl. Nr. 18c) z. B. mit der Zustandsgleichung des Moleküls Nr. 43 zusammen annähernd die thermische Zustandsgleichung für das Fluidgebiet gibt; Nr. 56a weiter

die Eigenschaften des festen Zustandes geachtet werden (vergl. Nr. 5c). Um diesem Gedanken Ausdruck zu verleihen, haben wir die Flächen-darstellungen der Fundamentalgleichungen für die einkomponentigen Stoffe (Nr. 8a), welche für die übersichtliche und heuristische Darstellung der Ergebnisse betreffs der kristallinen Zustände in ihrer Beziehung zu denen für den fluiden und den glasigen Zustand recht geeignet sind, besonders berücksichtigt (Abschn. IVa).

c) Sind die homogenen Gleichgewichte durch die Zustandsgleichung (vergl. a) dargestellt, so können die heterogenen Gleichgewichte der betrachteten Stoffmenge in gesättigt koexistierenden (vergl. Nr. 2b) Phasen auf thermodynamischem Wege mit der Bedingung, dass p, T, μ_a, \dots für sämtliche Phasen gleich sind, daraus abgeleitet werden. Für diejenigen Grössen, deren Gesamtwert die Summe der Werte für die einzelnen Phasen ist (Nr. 8d, 9c)⁶¹, kann der Wert dieser Grössen auch für alle Werte der unabhängigen Variablen, für welche heterogene Gleichgewichte vorkommen, den von der Zustandsgleichung direkt gegebenen zugefügt werden.

4. Experimentelle und empirische Zustandsgleichungen. Von den meisten Stoffen ist nur ein kleiner Teil des Existenzgebietes experimentell durchforscht. Die Resultate bilden die *experimentelle* Zustandsgleichung. Einzelne Gruppen dieser Resultate sind gewöhnlich in empirischen, nur jene Gruppe umfassenden und die Fehler der experi-

eine kalorische Grundgleichung für dasselbe, und Nr. 72 endlich für die 4 jetzt bekannten Aggregatzustände dieses Stoffes die fundamentale u, s, v -Gleichung dargestellt durch die u, s, v -Fläche, welche, wenn derselben noch die Gleichungen, die für jeden kristallinen Zustand die Verhältnisse der Längen in verschiedenen Richtungen im Kristall als Funktion von v und T darstellen, zugefügt sind, die vollständige Zustandsgleichung ergibt.

Indem wir die allgemeinen Beziehungen zwischen Deformationen und gerichteten Spannungen (vergl. Fussn. 36), wie gewöhnlich geschieht, noch zur Thermoelastizität rechnen (siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 21), beschränken wir uns auf eine engere Auffassung als die von *Gibbs* [c] p. 362, bei dessen Auffassung der Zustandsgleichung auch die Deformationen als unabhängige Variablen in die *Gibbs*'schen Fundamentalgleichungen eingehen. Es ist die *Gibbs*'sche Auffassung nicht nur umfassender, sondern auch rationeller, da jene Beziehungen mit der Zustandsgleichung für spannungsfreie Zustände einen zusammenhängenden Komplex von Gleichungen bilden, deren molekulartheoretische Interpretation nicht voneinander getrennt werden kann (vergl. Nr. 47b). Für den Zweck der Enzyklopädie scheint unsere Beschränkung aber vorläufig noch erwünscht.

61) Es setzt dies voraus, dass der Beitrag der Kapillarschicht vernachlässigt werden darf.

Für die Einstellung des heterogenen Gleichgewichts vergl. Fussn. 804 und Nr. 88b.

mentellen Bestimmung möglichst ausgleichenden (vergl. Fussn. 84) Einzelformeln niedergelegt. So findet man empirische Formeln für Ausdehnungskoeffizienten, latente Wärmen u.s.w. von verschiedenen Stoffen. Wenn man diesen Tatbestand, nötigenfalls durch Vermittelung thermodynamischer Formeln und mit Hülfe von weiterer Ausgleichung und Extrapolation ausserhalb des Gebietes der Beobachtung nach Analogie mit Beobachtungen von anderen Stoffen, vereint, so kann man zusammenfassende empirische Gleichungen verschiedener Art bekommen, die bei der Berechnung verschiedener thermodynamischer Grössen (vergl. Nr. 6) Anwendung finden. Man kann in dieser Weise fortschreitend zu der *empirischen* fundamentalen Zustandsgleichung für einen Stoff auf Grund des gesamten Versuchsmaterials über denselben aufsteigen. Eine derartige einheitliche und rationelle Zusammenfassung verschiedenartiger, denselben Stoff betreffender experimenteller Einzelergebnisse ist sowohl für die Vergleichung von Theorie und Beobachtung einerseits, als für die Vergleichung der verschiedenen Stoffe andererseits erwünscht. Sehr erleichtert wird sie, wenn man über geeignete, leicht zu handhabende, über ein grosses Gebiet für alle Stoffe anwendbare empirische thermische Zustandsgleichungen verfügt ⁶²⁾, die sich für die verschiedenen Stoffe nur durch individuelle Parameter unterscheiden. *Kamerlingh Onnes* hat versucht, solche für den fluiden Zustand normaler (Nr. 35b) einkomponentiger Stoffe aufzustellen (vergl. Nr. 36, für mehrkomponentige Nr. 66c). In verschiedenen Nrn. ist angedeutet, wie die Rechnungen mit einer den Beobachtungen entsprechenden Genauigkeit mit Hülfe von empirischen Zustandsgleichungen dieser besondern Form geführt werden können (Abschn. VI).

5. Molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. a) Als wichtigste Aufgabe der Untersuchung der Zustandsgleichung betrachten wir die Ableitung der fundamentalen Zustandsgleichung für verschiedene einkomponentige Stoffe aus Voraussetzungen über den atomistischen Mechanismus derselben, und die Verbesserung dieser Voraussetzungen auf Grund der Vergleichung von Rechnung und Beobachtung. Bei Voraussetzungen, die den auch auf anderen Gebieten gewonnenen Einsichten (vergl. Nr. 32) Rechnung tragen, ist es aber klar, dass die Rechnung gleich auf unüberwindliche Schwierigkeiten führt.

62) Diese dürften zugleich bei der kritischen Bearbeitung der sehr ungleichwertigen Messungen von Wert sein.

Man muss also die Voraussetzungen möglichst vereinfachen, und wird dann bei verschiedenen Rechnungen zu verschiedenen vereinfachenden Vorstellungen geführt, sodass z.B. jene, aus welchen man die thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand eines Stoffes ableitet, sich gewöhnlich nicht mehr decken mit jenen, welche man für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung desselben braucht. Die kugelförmigen Moleküle, mit welchen bei der Ableitung der thermischen Zustandsgleichung im Allgemeinen operiert wird, sind schon, wenn es einen zweiatomigen Stoff gilt, ungeeignet für die Ableitung der kalorischen Grundgleichung und werden dann durch Rotationsellipsoide ersetzt. Derartige Unterschiede in den Vorstellungen, von denen man in zwei Teilen desselben Problems ausgeht, werden unzulässig, wenn es auf strenge Rechnung ankommt. Ebenso z.B. im Allgemeinen, wenn es sich um das Verknüpfen von aus den Voraussetzungen abzuleitenden Eigentümlichkeiten in der thermischen Zustandsgleichung mit solchen, welche die kalorische aufweist, handelt (Nr. 43). Dennoch werden die gedachten Unterschiede ganz am Platz bleiben, wenn die weitere Vereinfachung der Vorstellung in dem einen Teil des Problems als ein Schritt in der Lösung dieses Teils betrachtet wird, bei welchem durch Mutmassung über das wahrscheinliche Resultat eine für die Bildung von Mittelwerten nötige aber unausführbare Berechnung in für den betrachteten Fall zulässiger Weise übersprungen wird. Beim oben angegebenen Teil des Problems, welches sich auf die Volumkorrektur in der thermischen Zustandsgleichung bezieht, dürfte dies bei der Ersetzung des Volumens des Ellipsoids durch jenes einer Kugel für nicht kompressible Moleküle bei geringen Dichten der Fall sein. Bei der Schwierigkeit der vielen Teilprobleme, welche die meisten Fragen mitbringen, macht sich das Bedürfnis an richtigen Griffen fast überall geltend und ist der relative Mangel an strengen Rechnungen auf dem Gebiet der molekulartheoretischen Erklärung leicht zu verstehen.

Von strengen molekulartheoretischen Rechnungen ist bis jetzt überhaupt nur dann die Rede gewesen, wenn es sich um Ableitung derjenigen Gleichungen handelt, in welche die thermische und kalorische Zustandsgleichung im Grenzfall geringer Dichten übergehen. Das Problem geht dann ein in die „Kinetik der wenig komprimierten Gase“, in welcher die Rechnungen nach den Grundsätzen der statistischen Mechanik (Nr. 46) geführt werden und gewiss noch wohl weiter geführt werden können (Nr. 52). Auch dann hat man aber bis jetzt vom Einfluss

der mit den molekularen und intramolekularen Bewegungen verknüpften Strahlungserscheinungen für die Ableitung der thermischen Zustandsgleichung abgesehen (vergl. aber Nr. 43d), für die kalorische Grundgleichung sind für dessen Berücksichtigung nur noch die ersten Ansätze gemacht (vergl. Nr. 57f).

Sehr weit in dem Ausdenken einer Vereinfachung des vorgelegten Problems ist *van der Waals* (Nr. 18a) gegangen, als er die Berechnung des Einflusses der molekularen Anziehung durch die Berechnung des Kohäsionsdrucks ersetzte. Durch diesen Rechnungssprung gelang es ihm aber unter Berücksichtigung des Molekularvolumens, die kritischen Erscheinungen abzuleiten und damit zugleich die „Kinetik der komprimierten Gase und der Flüssigkeiten“ zu schaffen. Wie im Anfang wird auch weiter der Weg in dieser Kinetik nur „gewissermassen durch Inspiration“⁶³⁾ zu finden sein. Denn auf diesem Gebiet scheint wohl nichts anderes möglich als durch Extrapolation oder durch Hypothesen, wie vorher genannt, die Lösung von den Teilproblemen, die hier zu vorläufig noch unausführbaren Rechnungen leiten, vorzugreifen. (Vergl. Nr. 18a und Abschn. II d). Es sind in dieser Richtung schon erfolgreiche Ansätze zu verzeichnen. Dieselben finden ihre Rechtfertigung dann vor der Hand zwar nur in der Übereinstimmung des Resultats der weiteren Rechnung mit der Beobachtung. Wir halten es aber für wahrscheinlich, dass es einmal gelingen wird, dieselben als Bild der dann erhaltenen Lösung eines jetzt jedesmal noch mit Hülfe einer Hypothese eliminirten Teilproblems erscheinen zu lassen. So dürften der schöne qualitative Anschluss der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w und R_w (Nr. 18a) in gewissen Zustandsgebieten, und die Erfolge, welche in Zustandsgebieten, wo dieselbe quantitativ abweicht, bei der Betrachtung von a_w , b_w , R_w als Funktion des Zustandes erhalten sind, daraus zu erklären sein, dass für jeden dieser Fälle die gewählte Darstellung mit dem, was eine strenge Anwendung der statistischen Mechanik für jenes Gebiet liefern würde, mehr oder weniger übereinstimmt. Abschn. II d sucht dies möglichst hervorzuheben.

b) Zu dem merkwürdigsten auf dem Gebiet der Forschung der Zustandsgleichung gehört gewiss wohl das Zutreffen des *van der*

63) *L. Boltzmann* [b] p. 154.

Waals'schen Gesetzes der korrespondirenden Zustände für den fluiden Zustand ⁶⁴⁾, weit über die Grenzen der Gültigkeit der Zustandsgleichung (Nr. 18), aus welcher es ursprünglich abgeleitet wurde, hinaus. Indem man das Prinzip der mechanischen Ähnlichkeit heranzieht, lässt sich dieser Umstand erklären und kann man versuchen, Rückschlüsse auf gewisse Eigentümlichkeiten der stationären Prozesse, welche hier in Betracht kommen, zu machen (Nr. 31*b*, *c*). Wir haben jenes Gesetz in den Mittelpunkt unserer Betrachtungen gerückt (Abschn. II*b*, II*c*, VI). Von den Abweichungen haben wir diejenigen, die bei tiefen Temperaturen sich zeigen (Nr. 34*c*, 38*d*, 76*b*, 85*b*, 87*b*, 90*c*), besonders beachtet. Es scheinen die Zustandsgleichungen der nicht assoziierten Stoffe mit schrittweiser Deviation (Nr. 34, 38) auf weit abweichenden Verhältnisse für die Stoffe mit tiefen kritischen Temperaturen zu führen und dies weist wahrscheinlich auf eine Vereinfachung der Verhältnisse der Molekularwirkung bei denselben hin. Aus jenen Abweichungen wäre also der wichtige Schluss zu ziehen, dass die ersten weiteren Erfolge im Aufstellen einer quantitativ zutreffenden molekulartheoretischen Zustandsgleichung für den fluiden Zustand bei dem Studium der Stoffe mit tiefer kritischer Temperatur und besonders des extrem gestellten und dazu noch einatomigen Heliums zu erwarten sind (Nr. 21*c* und *d*). Dies wäre insbesondere auch der Fall, wenn die Vereinfachung in dem Aussterben von Schwingungen nach der Hypothese der elementaren Wirkungsquanten (Nr. 57*f*) bestehen würde.

c) Die einfacheren Vorstellungen, mit welchen man bei den Betrachtungen des fluiden Zustandes arbeitet, entfernen sich besonders von denjenigen, welche man über den Atommechanismus des festen Zustandes von anderer Seite bekommt (z.B. Nr. 74*c* und Fussn. 823). Speziell weist hier die wohl nicht zu umgehende Frage nach der Rolle freier und gebundener Elektronen, sowie die Berücksichtigung des Strahlungsgleichgewichts auf die Unmöglichkeit, weiterhin die Thermodynamik in der gewöhnlichen Weise abzugrenzen (Nr. 74). Wir werden, um die gewöhnliche Abgrenzung möglichst wenig zu überschreiten, dem angrenzenden Gebiet nur die Vorstellung der

64) Dieses Gesetz ist, wie in Abschn. II*c* auseinandergesetzt wird, ein Annäherungsgesetz. Die übrig bleibenden Abweichungen sind aber in vielen Fällen so gering dass das Auffinden der reduzierten (Nr. 26) Zustandsgleichung des einen Stoffes aus der eines andern als Korrekptionsproblem (Nr. 38*g*) erscheint,

Planck'schen Vibratoren entlehnen, welche die kalorische und die thermische Zustandsgleichung bei den festen Stoffen aufs Engste verknüpft.

Das Studium der Zustandsgleichung des fluiden Zustandes lässt sich aber, wie in Nr. 3*b* hervorgehoben, nicht mehr von dem des festen Zustandes trennen. Zunächst wird letzteres also zu einer schrittweisen Verfeinerung der einfachen Bilder des Flüssigkeitszustandes drängen in der Richtung, welche dieselben für die Erklärung des festen Zustandes besser geeignet macht und zur Wiederholung der bisher geführten Rechnungen mit Berücksichtigung dieser Verfeinerungen. Umgekehrt sind die aus dem Studium des fluiden Zustandes gewonnenen Vorstellungen bei der Betrachtung des festen einzuführen. Wir haben diesen beiden Richtungen Ausdruck verliehen, indem wir versucht haben, so viel wie es uns möglich war, die *Boltzmann'schen* Haftprozesse (Nr. 31*b*) in die Darstellung einzuführen (Nr. 31, 32, 48*c*, 49*a*, 73*a*), auf die in verschiedenen Fällen sehr verschiedene Ausbildung derselben gemäss den Prinzipien der statistischen Mechanik hinzuweisen (vergl. Nr. 47*b*) und einfachere Bilder als der jedesmaligen Verteilung angepasste Mittelwertsvorstellungen zu erklären (Nr. 47*c*, 48*b*, 49*a*)

Der feste Zustand bietet seinerseits wieder ein Mittel zu sehr vereinfachten Problemen vorzudringen. Denn bei weitgehender Annäherung an den absoluten Nullpunkt gehen verschiedene die Zustandsgleichungen des festen Zustandes betreffende Probleme in solche über (vergl. Nr. 21*e*), welche sich auf Schwingungen kleiner Amplitude oder vereinzelter Teilchen beziehen (vergl. Nr. 74*e*). Es scheint also das Studium dieser Probleme bei tiefen Temperaturen in erster Reihe geeignet, um zur richtigen Wahl der zur Erklärung des fluiden Zustandes einzuführenden Bilder beizutragen.

6. Andere als molekulartheoretische Untersuchungen über die Zustandsgleichung. *a*) Durch Anwendung der thermodynamischen Formeln auf die Zustandsgleichung ⁶⁵⁾ kann man über allerlei Eigenschaften und Prozesse, insbesondere über die heterogenen Gleichgewichte (vergl. Nr. 3*c*), in theoretisch strenger Weise Schlüsse ziehen, welche entweder für die Kenntnis dieser Eigenschaften oder Prozesse von Wich-

65) Über die zu verneinende Frage, ob die thermische Zustandsgleichung aus kalorischen Beziehungen oder energetisch abgeleitet werden kann, vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 51, [d] p. 3 und *Ph. Kohnstamm*, *J. chim. phys.* 3 (1905), p. 665.

tigkeit sind, oder umgekehrt durch ihre Vergleichung mit der Erfahrung über die Richtigkeit der benutzten Zustandsgleichung zu urteilen erlauben. Letzteres ist von unsrem Gesichtspunkt aus das wichtigere (vergl. Nr. 5a). Wenn man sich mit einer qualitativen Erklärung der Erscheinungen oder mit qualitativen Rückschlüssen begnügt, wird man dabei gewöhnlich eine einfache molekulartheoretische Zustandsgleichung benutzen. Vergl. z. B. Abschn. IV. Nach dem Muster der mit dieser angestellten Rechnungen werden dann vielfach die Verwertung der experimentellen Daten und die Bearbeitung der empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 4) geführt (vergl. Abschn. VI).

b) *Graphische Behandlung der Zustandsgleichung.* Bei den unter a genannten Untersuchungen werden öfters allerlei *graphische Vorstellungen*, Schaulinien, -kurven, -flächen verschiedener Art benutzt, die wir zusammen als thermodynamische *Diagramme* bezeichnen (vergl. Fussn. 68). Wie fruchtbar dieselben sein können⁶⁶⁾, beweisen die Folgen, welche sich an das Aufstellen des Diagrammes der Kohlensäureisothermen von *Andrews* (Nr. 17, vergl. Nr. 18) knüpften.

Die meiste Anwendung finden Diagramme qualitativer Art⁶⁷⁾ mit bisweilen weitgehender Extrapolation über das Beobachtungsgebiet hinaus gezeichnet.

Gehen die Energie und Entropie in die bestimmenden Grössen ein, so kommen der erste und zweite Hauptsatz besonders einfach zum Ausdruck, was vielleicht noch mehr als ihre Anschaulichkeit zu der vielfachen Anwendung dieser Diagramme führt. Von den Diagrammen dieser Art ist von besondrer Bedeutung die Fläche der freien Energie, mit welcher *van der Waals* die Gleichgewichtszustände koexistirender Phasen binärer Gemische abgeleitet hat (Abschn. IVb). Weitere Diagramme dieser Art sind die übrigen Flächendarstellungen der *Gibbs*-schen Fundamentalgrössen. Die allgemeinen Eigenschaften dieser Flächen, welche durch die eben genannte Anwendung auf die binären Gemische eine grosse Bedeutung bekommen haben, werden wir in

66) Augenfällig ist, dass dieselben auf die auszufüllenden Lücken in der Erfahrung hinweisen (z.B. Tafel I Nr. 36 und Abschn. V).

67) Wir sind, sowohl was die Beobachtungen als was die Bearbeitung derselben zum Zweck der Vergleichung mit der Theorie betrifft, noch weit davon entfernt, dass die qualitativen Diagramme nur noch als Erläuterungsbilder der in geeignete analytische Form gebrachten *empirisch exakten Darstellung* der experimentellen Ergebnisse und die Konstruktionen als die der Näherungsrechnung entsprechende graphische Lösung zu betrachten seien.

Abschn. IVa erläutern an der *Gibbs'schen* Energiefläche für einkomponentige Stoffe, deren Anwendung auf den festen Zustand wir schon Nr. 3b erwähnten, und die sich in dieser Beziehung mit Rücksicht auf Abschn. V (vergl. Nr. 3b) besonders empfahl.

Um die Ausführungen, welche wir über verschiedene Eigenschaften der Diagramme zu machen haben, unter einen gemeinsamen, sämtliche Eigenschaften derselben umfassenden Gesichtspunkt zu bringen, schicken wir eine allgemeine Behandlung der Diagramme in Abschn. Ib voraus.

b) Thermodynamische Diagramme ⁶⁸⁾.

7. Ebene Diagramme für einkomponentige Stoffe ⁶⁹⁾. a) Die von zwei unabhängigen Variablen, als welche wir Temperatur und Volumen gewählt haben (vergl. Nr. 1), bestimmten Zustände einer bestimmten (Gewichts-) Menge einer einkomponentigen Substanz in homogenen aequilibrirten Phasen (Nr. 1a) können sämtlich dargestellt werden durch die Punkte eines ebenen für diese (Gewichts-) Menge ⁷⁰⁾ konstruirten Diagramms ⁷¹⁾; im Indikatordiagramm (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8) sind als solche p und V als rechtwinklige Koordinaten gewählt (verschiedene andere Nr. 33a, vergl. auch Nr. 76b und 85a). Gibt es mehrere homogene Zustände, die zu einem und demselben Wertepaar der unabhängigen Variablen gehören, so sind die darstellenden Punkte aufzufassen als verschiedenen Blättern, die man *homogene Blätter* ⁷²⁾ nennt, angehörend,

68) Einen Teil der allgemeinen Bemerkungen über die thermodynamischen Diagramme sowie der faltentheoretischen Betrachtungen verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn *D. J. Korteweg*.

Um die Tragweite der in diesem Abschnitt gegebenen allgemeinen Betrachtungen deutlich zu machen, werden wir in den meisten Fällen auf die Diagramme, die in verschiedenen späteren Nrn. enthalten sind (für einkomponentige Stoffe sind dieselben ziemlich vollständig zitiert), verweisen.

69) Eine allgemeine Theorie hat *J. W. Gibbs* [a] gegeben.

70) Wenn es nötig ist, dieselbe zu bestimmen (vergl. Einh. b), gewöhnlich die Gewichtseinheit (vergl. Fussn. 92).

71) Man benennt die ebenen Diagramme nach den unabhängigen Variablen, die Linien in denselben entweder nach der Grösse, die längs der Linie konstant bleibt, z.B. die δ -Linien im α, β -Diagramm (Nr. 8a), oder nach den zwei Variablen, z.B. die $\mathfrak{F}^{(1), \beta}$ -Kurven (Nr. 14a), wobei zur unzweideutigen Bestimmung noch die konstant gehaltenen Grössen anzugeben wären. (Vergl. Nr. 16, Nr. 8b und Fussn. 78).

Auch schiefwinklige Diagramme werden benutzt, vergl. Fussn. 678.

72) Die Überlagerung hängt von der Wahl der Stoffe und des Diagrammes ab. So z.B. im p, V -Diagramm und dann auch, wie *Gibbs* [a] p. 334—337 beweist, in jedem Diagramm konstanten Maassstabes (siehe Fussn. 77) bei Stoffen, die wie Wasser bei der Abkühlung unter konstantem Druck ein Minimalvolumen besitzen. Hier hängen die beiden Blätter längs der Linie des Minimalvolumens zusammen.

in welchen man die Ebene des Diagramms spalten kann und die in gewissen Linien (oder Punkten) zusammenhängen.

Die *Stabilitätsgrenze* (vergl. Nr. 17c) teilt das homogene in das *homogen stabile* und *homogen labile* Gebiet (Nr. 2a).

In demselben Diagramm kann im Allgemeinen ein Punkt auch angegeben, dass die gegebene Gewichtsmenge des Stoffes in einem gesättigten Komplex verschiedener koexistirender Phasen (Nr. 2b) bei den entsprechenden Werten der unabhängigen Variablen den Raum *heterogen* ausfüllt, indem man die diesen *heterogenen Gleichgewichten* entsprechenden *heterogenen Blätter* den homogenen überlagert (ein einfaches Beispiel Nr. 16).

Die Linien, mit welchen die homogenen und heterogenen Blätter zusammenhängen, sind, weil sie sämtliche koexistirende Phasen enthalten, die *Linien der koexistirenden Phasen*. Gewöhnlich werden dieselben *Grenzlinien* ¹⁵⁴) genannt (vergl. Nr. 16b), weil sie die *heterogenen Existenzgebiete*, die *zweiphasischen*, *dreiphasischen*, eventuell auch *mehrpfasischen*, abgrenzen ⁷³). Jede Grenzlinie hat einen Zweig für die höhere, einen für die niedere Phase ¹⁵⁸) (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24). Wenn diese beiden Zweige zusammenkommen und zugleich die höhere und niedere Phase gleich werden (vergl. Nr. 9b), so entspricht diesem Zustand ein *kritischer Punkt* (Beisp. Nr. 16b) ⁷⁴).

b) Die beim Durchlaufen eines Weges im Diagramm von der betrachteten Stoffmenge geleistete Arbeit $\int p dV$ und aufgenommene Wärme $\int dQ$ nennt *Gibbs* die Wärme und die Arbeit dieses Weges. Für jeden Zyklus ist $\left(\int\right) dQ = \left(\int\right) dW$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 4 und Gl. (3)] ⁷⁵).

Ist in irgend einem Diagramm dA der je nach der Beschreibungsrichtung positiv oder negativ genommene Inhalt eines unendlich kleinen

In dem S, V -Diagramm ⁸²¹) findet in diesem Fall keine Überlagerung statt (Vergl. Fussn. 813 und Nr. 72b.)

⁷³) Sind die Koordinaten des Diagramms Grössen, welche in beiden Phasen gleichen Wert haben [wie p, T, μ , Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (141)], so sind die zweiphasischen Gebiete Linien (die zwei Zweige jeder Grenzlinie fallen aufeinander, vergl. Nr. 42, Fig. 17), die dreiphasischen Gebiete Punkte, in welchen sich diese Linien begegnen (Beisp. Nr. 71b).

⁷⁴) In dem Fall von Fussn. 73 endet die zweiphasische Linie im Diagramm in einen Punkt; dieser Endpunkt ist ein kritischer Punkt (vergl. Nr. 42b).

⁷⁵) Für ungeschlossene Wege siehe *Gibbs* [a] p. 315.

von einem Zyklus umschlossenen Flächenteils, $dQ = dW$ die Wärme dieses Zyklus, dann besteht zwischen diesen beiden Grössen ein bestimmtes Verhältnis $\frac{dA}{dW}$ ⁷⁶⁾, das zwar im allgemeinen von Ort zu Ort wechselt, aber von der Gestalt und der Beschreibung des Zyklus unabhängig ist. Dieses Verhältnis, wenn die Wärme in Arbeitsmaass gemessen wird, nennt *Gibbs* den *Maassstab* des Diagramms ⁷⁷⁾.

8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe. *a)* Zu jedem Punkt α, β des ebenen Diagramms kann man den Wert irgend einer thermodynamischen Funktion γ für die gewählte Stoffmenge in dem entsprechenden Zustand als dritte rechtwinklige Koordinate zuordnen. Die Funktion γ wird dann geometrisch von einer thermodynamischen Fläche dargestellt ⁷⁸⁾. Auf dieser sind im allgemeinen (siehe *e*) im Raume übereinander liegende Teile zu unterscheiden, die den heterogenen und homogenen Blättern des ebenen Diagramms entsprechen und die nun im Allgemeinen nur längs den Grenzlinien zusammenhängen (z.B. die p, V, T -Fläche Nr. 22, vergl. weiter Abschn. IV und V).

Denkt man sich auf einer solchen Fläche zwei Linienschaaren mit unabhängigen Funktionen $\delta(\alpha, \beta) = \text{konst.}$ und $\epsilon(\alpha, \beta) = \text{konst.}$ als Parameter gezogen, so wird jeder Zustand auch bestimmt von den zwei im Punkte α, β sich schneidenden δ -, ϵ -Linien doppelter Krümmung (vergl. z.B. Nr. 63*b* und Nr. 66*d*). Sämtliche γ, δ, ϵ -Flächen und geradlinigen, geradlinig-krummlinigen oder krummlinigen ebenen δ, ϵ -Diagramme mit den darin verzeichneten Wegen kann man als durch

76) Analytischer Ausdruck für dA/dW *Gibbs* [a] p. 314.

77) Diagramme, in welchen dieses Verhältnis überall dasselbe ist, nennt *Gibbs* Diagramme mit *konstantem* Maassstab. Diagramme, in denen es örtlich veränderlich aber von der Beschaffenheit des Stoffes unabhängig ist, Diagramme *bestimmten* Maassstabes (z.B. das $\log p, \log v$ -Diagramm, Nr. 33*a*, das $S, \log T$ -Diagramm, Nr. 54*d*), in jedem anderen Falle heisst der Maassstab *unbestimmt*, z.B. das p, T -Diagramm (Nr. 42) oder das S, V -Diagramm (vergl. Fussn. 90, Nr. 63*c*). So gibt z.B. für den *Carnot'schen* Kreisprozess in dem T, S -Diagramm (Nr. 54*d*) der Inhalt des Rechteckes ($T_2 - T_1$) ($S_2 - S_1$) die Wärme des Zyklus und im entsprechenden Indikator-diagramm der Inhalt $\int p dV$ die Arbeit des Zyklus und ist deshalb in beiden Fällen der Maassstab konstant und gleich eins. Vergl. Fussn. 90. Näheres *J. W. Gibbs* [a], vergl. über die *Abbildung* Nr. 8*a*, Beispiele Nr. 59, und Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 3.

78) Wir benennen die thermodynamischen Flächen nach der dargestellten Funktion und den unabhängigen Variablen, so γ, α, β -Fläche (vergl. aber Fussn. 107), die Linien auf denselben wie in den ebenen Diagrammen ⁷¹⁾.

Transformation (eventuell Projektion) aus einander hervorgegangen betrachten (siehe *f*, vergl. weiter Nr. 59).

b) Die Anordnung von irgend welchen ∂ -, ε -, u.s.w. Linien um einen Punkt bleibt bei dieser Transformation ungeändert und ist also von der Wahl des Diagramms unabhängig. Gibbs⁷⁹⁾ hat die Anordnung der $S = \text{konst.}$, $T = \text{konst.}$, $V = \text{konst.}$, $p = \text{konst.}$ Linien um einen Punkt herum untersucht. Dieselbe hängt von dem Vorzeichen von $\partial p / \partial S$ auf den Linien $V = \text{konst.}$ ab und wird in Fig. 1 für

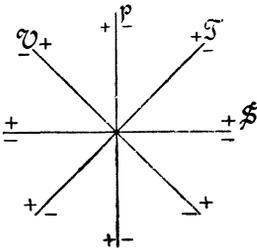


Fig. 1.

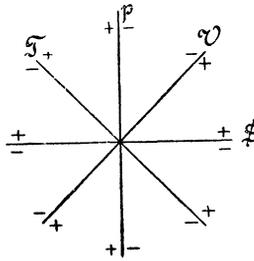


Fig. 2.

für $(\partial p / \partial S)_V > 0$ und Fig. 2 für $(\partial p / \partial S)_V < 0$, beide für stabile Zustände, gegeben⁸⁰⁾, wobei die Figuren qualitativ aufzufassen sind. Jene Richtung, nach welcher hin man von der Linie ausgehend die Fläche betreten muss, damit die Werte der längs der Linie konstanten Grösse wachsen, ist als *positive Seite* der Linien⁸¹⁾ bezeichnet. An der Grenze des stabilen und des labilen Gebietes berühren *Isotherme* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8) und *Isobare*⁸²⁾ ($p = \text{konst.}$, auch *Isopieste* genannt) einander⁸³⁾.

c) Die Isothermen und Isobaren fallen im zweiphasischen Gebiet zusammen; wir nennen dieselben in diesem Gebiet nach einem Vorschlag von Korteweg die *Isophasen*⁸⁴⁾. Im mehrphasischen Gebiet können dieselben sich zu einer Fläche ausbreiten (z.B. Nr. 71b).

79) J. W. Gibbs [a] p. 339 u. f. Siehe daselbst für $(\partial p / \partial S)_V = 0$.

80) In gewissen Diagrammen hat man aber die durch Spiegelung aus denselben hervorgehenden anzuwenden, entsprechend der Betrachtung des Diagrammes von der entgegengesetzten Seite der Diagrammfläche, vergl. J. W. Gibbs [a] p. 341. Beispiele: Adiabaten und Isothermen im Indikatoridiagramm und viele der weiteren Figuren, u. a. Fig. 27.

81) Die positive Seite einer Fläche werden wir ebenso wählen. Vergl. weiter Fussn. 84.

82) Dieser Name entspricht dem Vorschlag des wissenschaftlichen Ausschusses d. D. Physik Ges. [Verh. d. D. Physik. Ges. 5 (1903), p. 68].

83) Für den kritischen Punkt haben dieselben eine Berührung zweiter Ordnung. Ein Beispiel Nr. 18b.

84) Ihre Punkte (vergl. Fussn. 88) bestehen aus denselben zwei koexistierenden Phasen in wechselnden Mengenverhältnissen. Die koexistierenden Phasen bilden die Endpunkte der Isophase (vergl. auch Nr. 67a). Der positive Endpunkt entspricht der

d) Stellen die Koordinaten der Fläche Grössen dar, deren Werte in beiden Phasen gleich sind [wie p, T, μ , die *Intensitäten*⁸⁵⁾ des Systems, vergl. aber e], oder deren Gesamtwert die Summe der Werte in den einzelnen Phasen ist [wie $V, S, U, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$, die *Quantitäten*⁸⁶⁾ des Systems]⁸⁶⁾, so sind die Isophasen Geraden⁸⁷⁾. Die heterogenen Blätter des zweiphasischen Gebietes derartiger thermodynamischer Flächen sind Regelflächen (vergl. Nr. 22a).

Es stellen die Punkte der heterogenen Geraden, welche zwei, oder der heterogenen Dreiecksflächen, welche drei koexistierende Phasen⁸⁸⁾ auf den Grenzlinien verbinden, sämtliche heterogene Gleichgewichte dar, und zwar bestimmt ein heterogener Zustand (Punkt) als Schwerpunkt der in die Endpunkte gelegten relativen Massen der Phasen die Verteilung der Gewichtsmenge des Diagramms über dieselben bei dem gedachten Gleichgewicht [vergl. Nr. 16 und Nr. 60, weiter Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (132) u. f.], während seine Koordinaten die demselben entsprechenden Funktionswerte für jene Gewichtsmenge angeben⁸⁹⁾.

e) Sind in einem ebenen Diagramm *beide* Koordinaten für zwei koexistierende Phasen gleich, dann reduziert sich das ganze zweiphasische

höheren Phase (Nr. 7a). (Über Linien konstanter Teilung Fussn. 152). Die Linien $T = \text{konst.}$ u. s. w. im heterogenen Gebiet werden statt *heterogene Isothermen* auch wohl *empirische* (van der Waals, z. B. [a], p. 154), *wirkliche* [Clausius, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, im Gegensatz zu den *theoretischen* d. h. nicht im Ganzen realisierbaren, vergl. Planck, Ann. d. Phys. (4) 9 (1902), p. 630, = *homogenen*] oder *praktische* (Kuenen [b]) genannt. Wir behalten aber (Nr. 4) die Bezeichnung empirisch für die Zusammenfassung der aus den Beobachtungen abgeleiteten von experimentellen Unzulänglichkeiten befreiten Daten, die sich also sowohl auf den homogenen⁹⁰⁾, wie auf den heterogenen Zustand beziehen können, vor. Es scheint unzweckmässig *experimentell* auf etwas anderes als reine Beobachtungstatsachen mit ihren Unzulänglichkeiten (vergl. z. B. Fussn. 150) anzuwenden.

85) J. C. Maxwell (1876), Phil. Mag. (6) 16 (1908), p. 818. Brunhes, Einleitung zu Gibbs [d], unterscheidet *variables de position* V, S , und *variables de tension*, p, T , die \mathfrak{F} 's; H. le Chatelier, J. de phys. (3) 3 (1894), p. 289, nennt die ersteren *capacité de puissance motrice*.

86) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24. Für einen einkomponentigen Stoff in homogener Phase ist Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 26 gemäss für die Masseneinheit $\mu = \mathfrak{F}_{pT}$ 87) Vergl. aber für ein ebenes Diagramm Fussn. 73.

88) Punkte, welche den Zustand der koexistierenden Phasen darstellen. Wir kürzen überall in ähnlicher Weise ab.

89) Im Allgemeinen kann jeder Punkt der Dreiecksfläche oder geraden Linie eine Funktion darstellen, die für drei oder zwei Phasen additiv aus mit den Massen m', m'' und m''' proportionalen Grössen der einzelnen Phasen gebildet wird. So im heterogenen Gebiet z. B. $V = v'm' + v''m'' + v'''m'''$, $\mathfrak{F}_{pT} = \mu m' + \mu m'' + \mu m'''$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (155)].

Gebiet auf einige Linien, die sich in Tripelpunkten (Nr. 71b und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25) begegnen, welche letztere dann zusammen das dreiphasische Gebiet vergegenwärtigen ⁹⁰). Das dreiphasische Blatt einer zugeordneten thermodynamischen Fläche fällt in eine zur Ebene des Diagrammes senkrechte Gerade zusammen.

Ist die *dritte* Koordinate auch für beide Phasen gleich, so werden die zweiphasischen Blätter zu Linien, die dreiphasischen Blätter zu Punkten (Beispiel Nr. 72a).

f) Graphische Konstruktionen (Nr. 6b) mittels thermodynamischer Flächen können entweder an einem räumlichen materiellen Modell (Nr. 63, 66, 72) ausgeführt werden, oder auch in vom Raumdigramm abgeleiteten ebenen Diagrammen [*graphische Methode mittels des Modells bzw. in der Ebene* ⁹¹].

9. Thermodynamische Diagramme auch für mehrkomponentige Stoffe. a) Für einen zweikomponentigen Stoff kann man die homogenen Blätter der in Nr. 8a betrachteten Flächen für dieselbe Gewichtsmenge ⁹²) nach x (Nr. 1c) als Parameter ordnen zu einem *Raumdigramm*. Man kann aber hier auch zu thermodynamischen Flächen und ebenen Diagrammen gelangen, wenn man entweder eine der thermodynamischen Grössen oder die Grösse X als konstant und gegeben betrachtet (z.B. das V, X -Diagramm bei konstantem T , Nr. 66d) oder sich auf Abbildung gewisser Zustände (der koexistirenden Phasen) beschränkt, die eine

⁹⁰) Dieses letztere Gebiet reduziert sich in allen Diagrammen konstanten Maassstabes (Nr. 7b) auf einzelne Linien. Das geht schon daraus hervor, dass die Arbeit und also auch der Flächeninhalt eines jeden in diesem Gebiete vollzogenen Zyklus notwendig Null sein muss. Nur in Diagrammen mit veränderlichem Maassstabe, wo dieser über einen endlichen Flächenteil unendlich gross werden kann, ist eine vollkommenere Abbildung der dreiphasischen Zustände in einer zweifach dimensionirten Mannigfaltigkeit möglich, wie es der Abhängigkeit der dreiphasischen Zustände von zwei Parametern (den beiden Mengenverhältnissen) entspricht. Das V, S -Diagramm genügt dieser Anforderung (vergl. Nr. 72a).

⁹¹) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 59 (1900). (Vergl. Nr. 66a.)

⁹²) Gewöhnlich nimmt man dafür M (Nr. 1c). Bisweilen aber auch die Gewichtseinheit (vergl. Fussn. 70), nach welcher dann auch der Gehalt X u.s.w. an den einzelnen Komponenten gerechnet wird ⁹³). Für die graphischen Darstellungen macht dies auch bei der Vergleichung von Phasen verschiedener Zusammensetzung keinen wesentlichen Unterschied. Sind $A, B, C, \dots P$ die Mengeneinheiten der Komponenten, X, Y, \dots die Parameter mittels welcher wir ihre Massenverhältnisse in den Gemengen bestimmen, so beziehen sich alle thermodynamischen Grössen auf die Mengen $XA + YB + \dots + (1 - X - Y - \dots)P$. Änderung der Einheiten entspricht linearer Transformation (vergl. Nr. 10a und 66b) der graphischen Darstellung.

9. Thermodynamische Diagramme auch für mehrkomponentige Stoffe. 651

Mannigfaltigkeit ∞^2 bilden (z.B. die p, T, x -Fläche der koexistirenden Phasen, Nr. 67b, vergl. auch Nr. 75b). Und für drei und mehr Komponenten gelten natürlich ähnliche Betrachtungen (vergl. Nr. 69).

b) Im Allgemeinen nennt man *kritische Zustände* oder *kritische Phasen* ⁹³⁾ die Zustände, welche auftreten, wenn irgend zwei koexistirende Phasen durch Änderung eines Parameters identisch werden (vergl. Nr. 12a).

In Nr. 16b wird ein Beispiel eines kritischen Punktes (Nr. 7a) für einen einkomponentigen Stoff gegeben. Der Eigenschaft, dass die durch denselben gehende Isotherme da einen Inflexionspunkt mit einer der V -Achse parallelen Tangente hat, entspricht bei den Gemischen der Punkt, den *van der Waals* [b] p. 10 *kritischen Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung* (vergl. Fussn. 251) genannt hat, weil das Auftreten von zwei koexistirenden Phasen, die in diesem Punkte identisch werden, verlangen würde, dass die Zusammensetzung in jedem Volumenelement ungeändert gehalten wird. Nur in Ausnahmefällen (Nr. 67b) ist dieser Punkt realisierbar (vergl. Nr. 25b und 33b).

Es gibt aber bei den Gemischen Fälle, wo der Unterschied eines koexistirenden Phasenpaares (nach v und x z.B.) durch irgend einen Parameter (z.B. p bei gegebenem T für die zweikomponentigen) gegeben wird und eine Änderung dieses Parameters diesen Unterschied zu Null macht (*van der Waals* [b] p. 11), vergl. Nr. 67a. In einem solchen Fall bekommt man also eine im Allgemeinen (vergl. Nr. 68a) realisierbare kritische Phase.

c) Da X, Y, \dots für einen Phasenkomplex additiv aus Grössen gebildet sind, die für die einzelne Phase gegeben und mit den in dieser Phase befindlichen Massen proportional sind, so gelten die Nr. 8d aufgestellten Eigenschaften allgemein für isophasische Geraden und Dreiecksflächen in thermodynamischen Flächen und ebenen Diagrammen, welche Koordinaten aus den Grössenreihen $p, T, \mu_a, \mu_b, \dots$ und $V, S, U, \mathfrak{F}_{pT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{VT}, X, Y, \dots$ enthalten ⁹⁴⁾.

10. Gibbs'sche Tangentialflächen. a) Ist die von der Fläche mit den unabhängigen Veränderlichen α und β dargestellte Funktion eine *Gibbs'sche Fundamentalgrösse* ⁹⁵⁾ $\mathfrak{F}_{\alpha\beta\gamma\delta}, \dots$, in welcher γ, δ, \dots konstant

93) Siehe *J. W. Gibbs* [c] p. 187.

94) In besonderen Fällen fallen die Linien zu Punkten u.s.w. zusammen. Für etwaige isophasische Vielecke gilt ebenfalls die Schwerpunktsregel von Nr. 8d, genügt aber nicht mehr allein zur Bestimmung der Verteilung der Gewichtsmenge über die Phasen.

95) Vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16 und diesen Art. Nr. 8a. *Gibbs* ⁹⁵⁾ nennt $\mathfrak{F}_{SVXY}, \dots = \epsilon, \mathfrak{F}_{pTXY}, \dots = \zeta, \mathfrak{F}_{VTXY}, \dots = \psi, \mathfrak{F}_{SpXY}, \dots = \chi$; *van der Waals*

gehalten werden, und sind α, β so gewählt, dass $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha, \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ für koexistierende Phasen gleich sind, während dies auch für die Grössen $\gamma, \delta \dots$ selbst gilt, so haben koexistierende Phasen eine gemeinschaftliche Berührungsebene ⁹⁶), in welcher die isophasische Gerade oder das isophasische Dreieck, oder Vieleck liegt. Bei diesen Flächen berühren ⁹⁷) also die heterogenen Blätter die homogenen. Nach einem Vorschlage Korteweg's nennen wir dieselben Gibbs'sche Tangentialflächen ⁹⁸). Es gibt weiter jede lineare Transformation einer Tangentialfläche wieder eine solche ⁹⁹).

Es gehören zu diesen Tangentialflächen die sehr wichtige van der Waals'sche \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche (Nr. 66) für zwei- und die Gibbs'sche \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche (Nr. 69a) für dreikomponentige Stoffe, sowie die Gibbs'sche u, s, v -Fläche (Nr. 58b). Alle diese haben einen Komplex von Eigenschaften gemein, was die Einführung eines besonderen Namens für diese Klasse von Flächen rechtfertigt.

b) Die Bedingung ¹⁰⁰) für die (lokale, vergl. Nr. 2a) Stabilität des Gleichgewichtes einer homogenen Phase ist, dass die \mathfrak{F} -Tangentialfläche

benutzt dieselben Bezeichnungen, die man auch bei den Autoren, welche seine Theorien ausgearbeitet haben, findet. Vergl. weiter Nr. 53 und 58.

96) Cayley, Cambridge and Dublin Math. J. 7 (1852), p. 166 = Math. Papers 2 p. 28, nennt den Berührungspunkt einer Ebene mit der Fläche Node, weil Doppelpunkt (node, Enc. III C 4, Art. Berzolari, Nr. 2) der Schnittkurve der Berührungsebene und der Fläche (Enc. III C 2, Art. Staude, Nr. 13), die zwei Berührungspunkte einer zweifachen Berührungsebene node-couple, jeden dieser Punkte node-with-node (wir nach Korteweg [b] p. 296 Konnode, Nr. 12a), den Ort dieser Punkte node-couple-curve (wir Konnodalkurve, Nr. 12a, vergl. Fussn. 113).

97) Die isophasische Gerade wird auch wohl Berührungssehne genannt [Hartman, Leiden Comm. Suppl. Nr. 3 (1901)], von van der Waals [b] p. 100 Nodengerade (vergl. Fussn. 96).

98) Da man für dreikomponentige (vergl. Nr. 69b für vierkomponentige) Stoffe die α, β auf 6 verschiedene Weisen aus s, v, x, y wählen kann, gibt es für diese Stoffe, ausser den durch lineare Transformation aus denselben abzuleitenden, 6 verschiedene Tangentialflächen, und zwar 1 $\mathfrak{F}_{sv} \dots$ (die $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x \partial\mathfrak{F}/\partial y$, s, v -Fläche), 2 $\mathfrak{F}_{vT} \dots$ (die $\mathfrak{F}_{vT}\partial\mathfrak{F}/\partial x y$, v, y - und die $\mathfrak{F}_{vTx}\partial\mathfrak{F}/\partial y$, v, x -Fläche), 2 $\mathfrak{F}_{sp} \dots$, 1 $\mathfrak{F}_{pT} \dots$ -Tangentialflächen; ebenso für zweikomponentige 1 $\mathfrak{F}_{sv} \dots$ (die $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x$, s, v -Fläche), 1 $\mathfrak{F}_{vT} \dots$, 1 $\mathfrak{F}_{sp} \dots$ -Tangentialflächen; endlich für einkomponentige Stoffe nur eine Tangentialfläche, nämlich eine \mathfrak{F}_{sv} -Fläche (die Gibbs'sche u, s, v -Fläche). Wir haben hierbei, weil wir die Flächen nach s, v, T, p ordneten, in den Indizes die Ordnung, in welcher $\alpha, \beta, \gamma, \delta \dots$ geschrieben werden, so abgeändert, dass die zwei der Gruppe s, v, T, p angehörenden Grössen vorankommen, und, um die Schreibweise nicht allzu kompliziert zu machen, mit $\partial\mathfrak{F}/\partial x$ bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial y$ in den Indizes den Koeffizienten des dx bzw. dy angedeutet in dem vollständigen Differential ⁹⁹) einer anderen Gibbs'schen Fundamentalgrösse \mathfrak{F} in der x bzw. y als geeignete unabhängige Variable (Nr. 3a) auftritt (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 26).

99) Vergl. W. H. Keesom in Leiden Comm. Nr. 81 (1902), p. 36, und Nr. 66b.

100) Gibbs zeigt dies für die \mathfrak{F}_{sv} , s, v - und für die \mathfrak{F}_{pTxy} , x, y -Fläche; in ähnlicher Weise lässt dieses sich allgemein für irgend eine \mathfrak{F} -Tangentialfläche beweisen.

für dieselbe konvex nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} ist. Von verschiedenen homogenen und heterogenen Gleichgewichten ist, bei denselben Werten der unabhängigen Variablen, dasjenige am meisten stabil (in absolut stabilem Gleichgewicht, Nr. 2) für welches \mathfrak{F} den kleinsten Wert hat ¹⁰¹).

11. Falten. a) Führt eine Zustandsgleichung auf labile Zustände, so sind dieselben nach Nr. 10b auf der Tangentialfläche durch die *Spinodalkurve* ¹⁰² ¹⁰³) oder *Spinodale* (vergl. die gebrochene Linie der Figur 4), welche die Grenze zwischen den negativ und den positiv gekrümmten Teilen der Fläche bildet ¹⁰⁴), von den stabilen getrennt, und ist für letztere nach Nr. 10b die Tangentialfläche konvex nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} . Es tritt eine *Falte* ¹²⁰) in der Fläche auf, die nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} von der berührenden heterogenen Regelfläche (Nr. 10a, ein Beispiel Nr. 60) bedeckt wird.

Die Falten in den Tangentialflächen sind von besonderer Bedeutung

Einen sehr eleganten geometrischen Beweis für die u, s, v -Fläche, der sich auch unmittelbar auf den allgemeinen Fall übertragen lässt, gibt Maxwell [a] p. 200.

101) Ist ein Teil von \mathfrak{F} eine mehrphasische Ebene (vergl. Nr. 2b) oder konvex bei Krümmung 0 (wie in einem kritischen Punkt, vergl. Nr. 60), so werden die entsprechenden Gleichgewichte neutrale genannt.

102) So genannt, weil die Punkte derselben als *Spinoden* (Spitzen) in der Schnittkurve der Berührungsebene mit der Fläche auftreten (*Cayley*, Fussn. 96, vergl. *van der Waals* [d] p. 135). Weil in einer Spinode die Indikatrix eine Parabel, werden diese auch parabolische Punkte der Fläche genannt (*Salmon-Fiedler*, Anal. Geom. des Raumes II, 3te Aufl., Nr. 7; Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, Nr. 86).

103) Oder Zweig der Spinodalkurve. Derselbe ist also identisch mit der Stabilitätslinie (Nr. 7a). Die *Flecnodalkurve*, d. h. der Ort der Punkte, die in der Schnittkurve ihrer Berührungsebene mit der Fläche als Flecnodale (Doppelpunkt, in dem der eine Zweig der Kurve einen Inflexionspunkt hat) auftreten (*Cayley*, Fussn. 96), und in denen eine der Tangenten mit der Fläche eine Berührung 3ter Ordnung hat [*Salmon*, Cambridge and Dublin Math. J. 4 (1849), p. 258, vergl. *Salmon-Fiedler* l. c. Fussn. 102, Nr. 467], begegnen wir in der Thermodynamik nur in besonderen Fällen. Der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung K (Nr. 9b) auf der *van der Waals'schen* $\mathfrak{F}_{v,Tx}$, x, v -Fläche, siehe Fig. 46 und 47, liegt auf derselben. Vergl. weiter Fussn. 685. In beiden Fällen ist die zum genannten Punkte der $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche gehörende Tangente 3ter Ordnung // der \mathfrak{F}, β -Ebene (Nr. 10a).

Im Faltenpunkt hat die Tangente an die Spinodale, Konnodale (Nr. 12a) und Flecnodale eine Berührung 3er Ordnung mit der Fläche. Die Spinodale wird berührend umhüllt (vergl. Nr. 12a) von der $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - und der $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - (Nr. 10a) Linie (d. h. die Linie $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konstant}$, Fussn. 78), sowie von der $\mathfrak{F}(\text{III})$ -Linie (in Nr. 14c angegeben).

104) Die punktierte Linie in Fig. 4 hat keinen andern Zweck, als die allgemeine Gestaltung der Fläche näher zu verdeutlichen.

geworden (Nr. 6b), seit *van der Waals* [b] gelehrt hat dieselben auf die Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen für koexistierende Phasen von Gemischen, zunächst binärer Gemische, anzuwenden (Nr. 66a).

b) Weist eine Tangentialfläche eine Falte auf, so kann man ihr als *Primitivfläche* ¹⁰⁵⁾ eine *abgeleitete* oder *derivirte Fläche* ¹⁰⁶⁾ in folgender Weise zuordnen. Während die Primitivfläche sich ausschliesslich auf sämtliche homogenen Zustände, welche sämtlichen homogenen Existenzgebieten des dargestellten Stoffes angehören, bezieht, stellt die abgeleitete Fläche dagegen die sämtlichen stabilen heterogenen Gleichgewichte in gesättigtem Komplex koexistierender Phasen, welche sich den homogenen anschliessen, dar; sie besteht also aus den zwei und mehrphasischen Blättern (Nr. 8d), welche die Falten überdecken. Die *Fläche der zerstreuten Energie* ¹⁰⁷⁾ beschränkt sich auf die Teile der Primitivfläche, welche sich als absolut stabile ergeben, und nimmt dabei weiter die Teile der abgeleiteten Fläche, die absolut stabilen Gleichgewichten entsprechen, auf ¹⁰⁸⁾ ¹⁰⁹⁾.

c) Da die Berührungsebene an die koexistierenden Phasen (α' , β') und (α'' , β'') auf einer \mathfrak{F} , α , β -Tangentialfläche sich bei dem Weiterrollen über

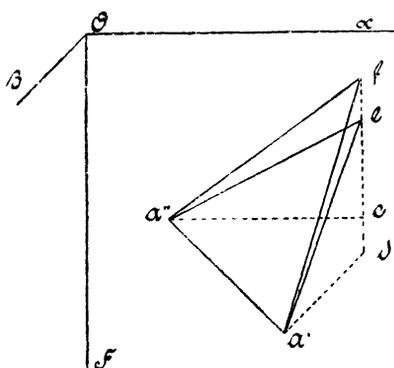


Fig. 3.

105) Manchmal hat man dazu Teile zu rechnen, die nach allen oder einigen Seiten in der $+\mathfrak{F}$ -Richtung so schnell abfallen, dass man sie einfachheitshalber als isolierte Punkte oder Linien (Spitzen oder Kanten) behandeln kann. So z. B. Teile, welche festen Zuständen mit unveränderlichen $x \dots$ entsprechen (vergl. Nr. 75a und Fussn. 881).

106) *J. W. Gibbs* [b] p. 385.

107) *J. W. Gibbs* [b] p. 398, [c] p. 178. Sie wird (in einer von Fussn. 78 abweichenden Weise) Fläche der zerstreuten Energie genannt, weil sie Zustände darstellt, in denen die Energiezerstreuung (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 15), in so weit es innere Prozesse betrifft, zu Ende geführt ist. Dieses alles wird in Nr. 60 durch Figuren für den speziellen Fall der *Gibbs'schen* U , S , V -Fläche näher erläutert.

108) Hierbei fallen auch die den *relativ-stabilen neutralen* Gleichgewichten entsprechenden Teile aus. Die Konstruktion folgt gleich aus der Definition Nr. 10a. Man hat 1. an der Primitivfläche [mit zugehörigen Spitzen und Kanten ¹⁰⁹⁾] alle mehrfachen Berührungsebenen zu legen und die zugehörigen Drei- und Vielecke zu konstruieren, jede dieser Ebenen von jeder Seite der erwähnten Drei- und Vielecke anfangend, über die Primitivfläche unter zweipunktiger Berührung fortrollen zu lassen, bis entweder die Ränder der Fläche oder ∞ erreicht sind, oder eine dritte oder mehrfache Berührung entsteht, oder endlich auch die beiden Berührungspunkte in einem

die Falte um die Isophase dreht, folgt nach Fig. 3 unmittelbar ¹¹⁰⁾, dass

$$(\alpha' - \alpha'') d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = - (\beta' - \beta'') d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \beta}. \quad (2)$$

Ein spezieller Fall dieser Gleichung ist die *Clapeyron-Clausius'sche* (siehe Nr. 61) ¹¹¹⁾.

12. Faltenpunkte. α) Ein kritischer Punkt (Nr. 9b) ist auf den Tangentialflächen ein *Faltenpunkt* (Beisp.

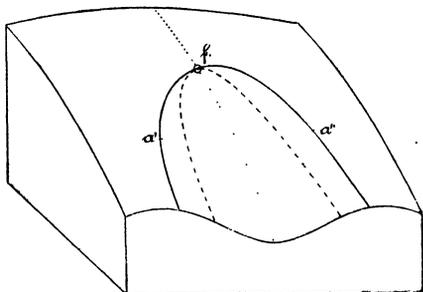


Fig. 4.

Nr. 60, 67a) ¹¹²⁾. Für die rein mathematische Behandlung dieser Punkte verweisen wir auf die Arbeit von *Korteweg* [a]. Von den beiden dort angegebenen Arten kommt für die abgeleitete Fläche nur die erste in Betracht.

Fig. 4 gibt die Abbildung einer von einem Faltenpunkte dieser

Art abgeschlossenen Falte (Nr. 60, 66, 68a). a' und a'' sind *Konnoden* ⁹⁶⁾, die zusammengehörenden Berührungspunkte der Fläche mit einer zwei-

einigen Punkt der Fläche zusammenkommen, 2. zu untersuchen, ob noch weitere zweifache Berührungsebenen anzubringen sind, und diese abzurollen, 3. die Teile mit grösserem \mathfrak{F} den entsprechenden mit kleinerem \mathfrak{F} gegenüber fortzulassen.

109) Es lassen sich diese Definitionen leicht auf die thermodynamischen Flächen im Allgemeinen übertragen, wobei allerdings die derivirte Fläche zu Linien zusammenfallen kann (vergl. Nr. 14c).

110) In Fig. 3 ist df die der \mathfrak{F} -Achse parallele Gerade, welche die von den Konnoden a' (α', β') und a'' (α'', β'') ausgehenden der β -, bzw. α -Achse parallele Geraden schneidet, $a'a'e$ und $a'a''f$ die zwei Berührungsebenen. Aus

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = - \frac{ef}{a''c} = - \frac{ef}{\alpha' - \alpha''}, \quad d \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \beta} = \frac{ef}{a'd} = \frac{ef}{\beta' - \beta''}$$

folgt Gl. (2).

Für die analytische Ableitung hat man die Gleichung der Berührungsebene im Punkte (α', β') zu bilden, die zugleich durch (α'', β'') hindurchgeht, und die Bedingung dafür anzuschreiben, dass auch die benachbarte Berührungsebene durch dieselben Punkte (α', β'), (α'', β'') hindurchgeht.

111) Ein anderer Fall ist die wichtige *van der Waals'sche* Gl. A [b] p. 13 für binäre Mischungen [Nr. 67a Gl. (114)]. Fig. 3 gibt *Gibbs* [b] p. 387 für die *Clapeyron-Clausius'sche* Gleichung.

112) Von *D. J. Korteweg* [a] definiert als den Punkt, wo bei dem Fortrollen einer zweifach berührenden Ebene auf der Fläche die zwei Berührungspunkte zum Zusammenfallen kommen. Schon von *Gibbs* [b] p. 395 wurde darauf gewiesen, dass diese Punkte die kritischen Punkte bei einem einkomponentigen Stoff bezeichnen. *Maxwell* [a] p. 205 nannte sie auf Vorschlag von *Cayley tacnodal points* (vergl. Enc. III C 4, Art. *Berzolari*, Nr. 2 und Fussn. 11).

(bzw. mehr-)fach tangirenden Ebene. Die Gesamtheit der Punkte a', a'' bildet die *Konnodalkurve* oder *Konnodale* ¹¹³). Im Faltenpunkte f berühren sich die Konnodalkurve und die Spinodalkurve (vergl. Fussn. 103).

b) Ausser den einfachen Faltenpunkten bespricht Korteweg [a] und [b] die Ausnahmepunkte erster Ordnung ¹¹⁴). Unter diesen sind für die abgeleitete Fläche nur die beiden Arten der *homogenen Doppelfaltenpunkte* von Bedeutung ¹¹⁵).

Dieselben unterscheiden sich durch die Art, in welcher man sie bei der Veränderung der Fläche entstanden denken kann. Das Auftreten eines *homogenen Doppelfaltenpunktes der ersten Art* auf einer veränderlichen Fläche bedingt das Entstehen oder Verschwinden einer von zwei Faltenpunkten abgeschlossenen Falte (Fig. 5) ¹¹⁶), das eines *homogenen Doppelfaltenpunktes zweiter Art* dahingegen das

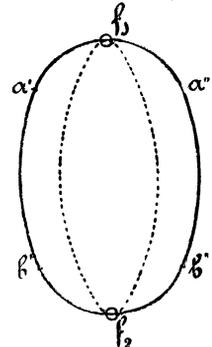


Fig. 5.

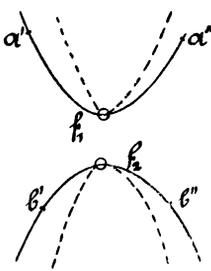


Fig. 6.

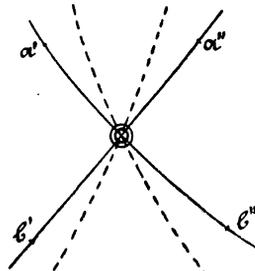


Fig. 7.

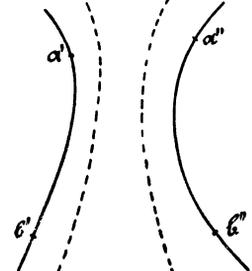


Fig. 8.

Zusammenfliessen zweier Falten oder die Teilung einer Falte, wie das durch die Figuren 6—8 oder 8—6 verdeutlicht wird, welche Figuren

113) Van der Waals nennt sie meistens *Binodale*.

114) Ausnahmepunkte (oder im Allgemeinen Ausnahmesingularitäten) erster Ordnung nennt Korteweg solche, deren Auftreten auf einer Fläche, deren Gleichung veränderliche Parameter enthält, nur eine einzige Bedingung zwischen diesen Parametern fordert.

115) Die Betrachtung *heterogener Doppelfaltenpunkte*, die im nicht absolut stabilen Teil der Primitivfläche auftreten, kann dazu dienen, um das Verhalten der Falten bei sich änderndem Parameter (z.B. T der van der Waals'schen $\mathfrak{F}_v T \omega$, v , x -Fläche), insbesondere das Auftreten *zusammengesetzter Falten*, besser verständlich zu machen (vergl. Fussn. 122): van der Waals [e] März 1907, p. 841 u. f., Mai 1907, p. 20 (vergl. Nr. 68c).

116) f_1 und f_2 sind die Faltenpunkte der neuentstandenen Falten; a' und a'' , b' und b'' zusammengehörige Konnoden, die gebrochene Linie gibt die Spinodalkurve, im Innern dieser Kurve ist die Fläche negativ gekrümmt. Vergl. Nr. 68c.

sich auf die Gestaltung der Fläche vor, während und nach dem Auftreten eines solchen Doppelfaltenpunktes beziehen ¹¹⁷⁾ ¹¹⁸⁾.

13. Faltentheoretische Betrachtungen. a) Korteweg [b] ¹¹⁹⁾ teilt die Falten ¹²⁰⁾ in drei Arten, von welchen aber nur zwei, die *geschlossenen Falten* (Fig. 5) und die ungeschlossenen *Ringfalten* (Fig. 9) ¹²¹⁾, für die

117) Wenn f_1 und f_2 derselben Falte angehören, entsteht eine Ringfalte (Nr. 13, Fig. 9).

118) Wie man sieht, kann in Fig. 8 ein ungestörtes Fortrollen der zweifachen Berührungsebene von dem Konnodenpaar (a', a'') zu dem Konnodenpaar (b', b'') stattfinden d. h. die koexistierenden Phasen (a', a'') können unter den Bedingungen, welche für jeden Punkt der Fläche erfüllt sein müssen (also für die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{VTX} , V , X -Fläche bei konstanter Temperatur, bei der *Gibbs'schen* \mathfrak{F}_{pTXY} , X , Y -Fläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck), allmählich in die Phasen (b', b'') ohne Unterbrechung der Heterogenität übergehen, was bei Fig. 6 unmöglich ist. Das erste experimentelle Beispiel bei *Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 16 (1895), vergl. Nr. 67b.

119) In dieser Arbeit behandelt Korteweg alle solche Ausnahmerecheinungen [die Knotenpunkte, ohne Bedeutung für die Thermodynamik, später: Nieuw Archief voor Wisk. 18 (1894), p. 153] erster Ordnung, welche auf das Entstehen und Verschwinden, auf das Verhalten der Falten im Allgemeinen und der thermodynamisch wichtigen vielfachen Berührungsebenen einer veränderlichen Fläche (z.B. der *van der Waals'schen* \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche mit T) Einfluss haben können, insoweit nämlich als eine solche Fläche als eine punktallgemeine Fläche betrachtet werden kann. Dabei ist nun zu bemerken, dass dieses nicht bei allen *Gibbs'schen* Tangentialflächen der Fall ist. Wohl bei der *van der Waals'schen* \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche, nicht aber bei der *Gibbs'schen* \mathfrak{F}_{pTxy} , x , y -Fläche. Infolge dessen können, wie uns vom Autor freundlichst mitgeteilt wurde, bei dieser letzteren Singularitäten sowie Ausnahmesingularitäten erster Ordnung auftreten, welche bei Korteweg [b] nicht angegeben sind; so z. B. können die zwei Seiten einer Falte sich zu durchschneiden anfangen, sodass unter Bildung von zwei Kehrkanten eine *dreiblättrige Falte* (*van der Waals* [e] Febr. 1902, p. 560) entsteht, oder es können zwei Blätter sich zu berühren anfangen (ohne einen kegelförmigen Knotenpunkt zu bilden), um bei weiterer Änderung der Parameter sich zu schneiden, wobei eine Ringfalte entstehen kann (vergl. *Gibbs* [c] p. 184, *van der Waals* [e] März 1902, p. 673), und das Alles ohne Auftreten von Singularitäten höherer Ordnung.

120) Die mathematische Definition einer Falte ist nicht ohne Schwierigkeit. Der übliche Begriff muss verallgemeinert und verschärft werden. Siehe Korteweg [a] p. 95. Als lehrreiches Beispiel gibt derselbe da den Fall von drei Kugeln; diesem könnte man den eines oder mehrerer Toroide an die Seite stellen. Nach Korteweg vergegenwärtigt jeder Zweig der Konnodalkurve, der sich wie in Fig. 5 verhält, eine geschlossene, jedes Paar wie in Fig. 9 (vergl. Fussn. 121) eine Ringfalte, die weitere Gestalt der Fläche möge dann sein wie sie wolle.

121) Hier sind a', a'' ; b', b'' ; c', c'' ; d', d'' Konnodenpaare; die doppelt berührende Ebene kehrt zuletzt in ihre ursprüngliche Lage zurück. Wenn die doppelt berührende Ebene von a' nach $b' d'$, und von a'' nach $b'' d''$ rollte, hätte man zwei geschlossene Falten.

abgeleitete Fläche in Betracht kommen. Daneben kann es selbstverständlich auch vorkommen, dass eine Falte, ohne sich zu schliessen, nach ∞ geht oder die Ränder der Fläche erreicht.

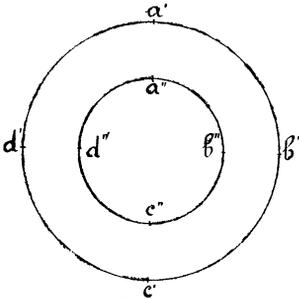


Fig. 9.

Von den Ausnahmeerscheinungen erster Ordnung erwähnen wir nur solche, die sich auf der Fläche der zerstreuten Energie (Nr. 11b) abspielen, weil sie die einzigen sind, die zur Bildung stabiler oder neutraler Zustände Veranlassung geben können¹²²⁾.

Von diesen verdeutlichen wir durch die Fig. 10—12 die Entstehung eines dreiphasischen Dreiecks dadurch, dass der Faltenpunkt f einer ersten Falte (a', a'') die Konnodalkurve (b', b'') (c', c'') einer zweiten Falte erreicht¹²³⁾. In Fig. 12 sind die Konnodalkurven streckenweise auf das metastabile und labile Gebiet übergetreten. Diese Teile sind punktirt¹²⁴⁾.

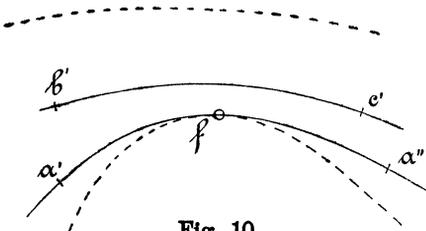
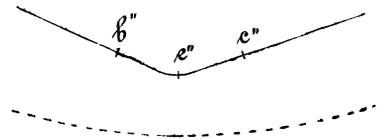
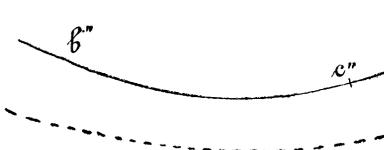


Fig. 10.

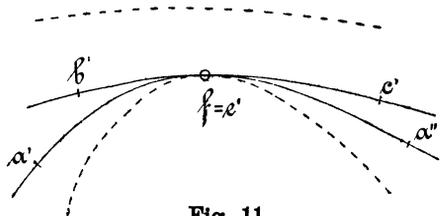


Fig. 11.

122) Dabei ist aber zu erwähnen, dass Ereignisse, die sich im metastabilen oder labilen Teil der Primitivfläche abgespielt haben, späterhin, d. h. bei fortgesetzter Änderung der Parameter, ihren Einfluss auf den stabilen Teilen fühlbar machen können (so z. B. beim Übergang von einer *Seitenfalte* in eine *Hauptfalte*, Nr. 68a, und umgekehrt, Korteweg [b] p. 315, van der Waals [e] März 1905, p. 625). Vergl. Fussn. 115.

123) Ausnahmeerscheinung 1er Ordnung, denn die Fig. 11 fordert zu ihrer Entstehung nur, dass die Berührungsebene des Faltenpunktes eine zweite Berührung mit der Fläche bekommt (im Punkt e'' der Figur).

124) Weiteres für dreiphasische Gebiete Gibbs [c] p. 181—182, Korteweg [b] p. 313—314, für das Auftreten einer vierfachen Berührungsebene Gibbs [c] p. 185—188 (dort vollständiger als Korteweg [b]).

Die Figur 12 erläutert zugleich den Satz, dass die Rückkehrpunkte

(hier g'' , h'') der einen Konnodalkurve $b'' e'' h'' g'' e'' c''$ korrespondieren mit den Schnittpunkten der anderen und der (hier gebrochen gezeichneten) Spinodalkurve ¹²⁵). Auf die Einzelheiten in dem Teile $e' h' g' e'$ wird in der Figur nicht eingegangen (ein Beispiel Nr. 68a).

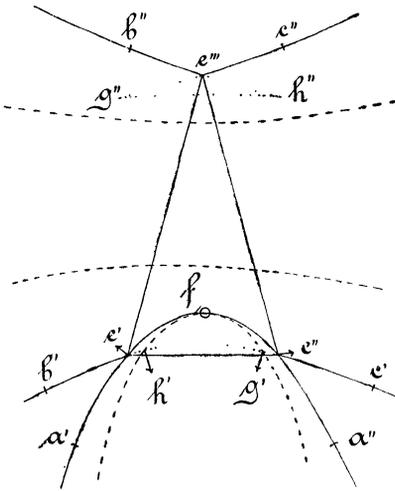


Fig. 12.

b) Van der Waals ¹²⁶) hat an seiner \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche gezeigt (vergl. Nr. 68c), wie aus dem Lauf der $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - und der $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien die Spinodalkurve als Ort der Berührungspunkte einer $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ - mit einer $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linie, und damit das Verhalten der Falten

abzuleiten ist. Für die Konstruktion der Konnoden können dann die $\mathfrak{F}^{(III)}$ -Linien (Nr. 14c) dienen ¹²⁷) ¹²⁸).

14. Gibbs'sche Tangentialkurven und Doppelpunktskurven. a) Aus einer Tangentialfläche \mathfrak{F} , α , β lassen sich Kurven ableiten, welche man Gibbs'sche Tangentialkurven nennen kann, indem man auf der Fläche eine Berührungsebene mit der konstanten Neigung $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ rollen lässt, welche dann zu gleicher Zeit über die Kurve

125) Weiter erläutern die Figuren die von D. J. Korteweg und F. A. H. Schreinemakers, Amsterdam Akad. Versl. Nov. 1911 [vergl. auch J. P. Kuenen, Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1911 = Leiden Comm. Suppl. Nr. 22a] abgeleiteten Sätze, dass bei der Berührung von zwei Konnodalen im Faltenpunkt der einen (f in Fig. 11) diese beiden ihre Krümmung in derselben Richtung haben (für eine numerische Beziehung zwischen diesen und der Krümmung der berührenden Spinodale vergl. den zitierten Art. von Korteweg und Schreinemakers), und dass die Projektionen der zwei in einem Eckpunkt des Dreiphasendreiecks sich schneidenden Konnodalen entweder beide in die Projektion des Dreiecks hineinlaufen (z. B. in e' Fig. 12) oder beide ausserhalb derselben bleiben (wie in e'' Fig. 12).

126) J. D. van der Waals [e] Febr.-Sept. 1907, Juni 1908-April 1909, Nov. 1911.

127) Figuren: H. Kamerlingh Onnes [e] Nr. 59a (1900), vergl. Nr. 66d, auch Nr. 68c.

128) Man kann aber auch das Maxwell'sche Kriterium der Gleichheit von Flächenräumen (Nr. 17b) anwenden auf eine $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linie in einem geradlinigen $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, α -Diagramm (van der Waals [e] Mai 1907, p. 20, Juni 1907, p. 149, vergl. Nr. 67c).

doppelter Krümmung $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$, oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ auf der Fläche rollt, und die Umhüllende der Spur dieser Ebene $\mathfrak{F}^{(I)} = \mathfrak{F} - \alpha \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ oder $\mathfrak{F}^{(II)} = \mathfrak{F} - \beta \partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ auf der \mathfrak{F}, β - oder \mathfrak{F}, α -Koordinatenebene sucht (Beispiele das \mathfrak{F}_{vT} , v -Diagramm Nr. 60, das \mathfrak{F}_{sp} , s -Diagramm Fussn. 678). Die koexistierenden Phasen, welche als Konnoden auf der Fläche gefunden werden, sind ebenfalls die Berührungspunkte der Ebene mit der Kurve $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha = \text{konst.}$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ ¹²⁹⁾; sie werden auch bestimmt durch die Berührungspunkte¹³⁰⁾ der an die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ - oder $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Kurve gezogenen Doppel- oder Mehrfachtangente¹³¹⁾. Ordnet man die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ -Kurven nach dem Werte von $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, die $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Kurven nach demjenigen von $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ als dritter rechtwinkligen Koordinate, so bekommt man zwei zu der Tangentialfläche gehörende aus Tangentialkurven in parallelen Ebenen gebaute Flächen, auf welchen die koexistierenden Phasen dadurch gefunden werden, dass man die der einen der Koordinatenebenen parallelen *Doppeltangenten* zieht (Beispiele die \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche und die \mathfrak{F}_{sp} , s, p -Fläche, Nr. 58b). Die mehrphasischen Drei- oder Vielecke reduzieren sich auf diesen Flächen immer zu einer Geraden. Das heterogene Blatt wird eine schiefe Regelfläche.

b) Die Bestimmung der koexistierenden Phasen ph' und ph'' durch die Doppeltangenten an die Tangentialkurven lässt sich allgemein schreiben¹³²⁾:

$$\int_{ph'}^{ph''} \left(\frac{\partial \left(\mathfrak{F}_{\alpha\beta} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} \right)}{\partial \beta} \right) \frac{d\beta = (\beta'' - \beta')}{\frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = \text{konst.}} \left[\frac{\partial \left(\mathfrak{F}_{\alpha\beta} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} \right)}{\partial \beta} \right] \frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = \text{konst.} \Big|_{ph' = ph''} \quad (3)$$

c) Sucht man (vergl. Fig. 23) die Abschnitte

$$\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F} - \alpha \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \beta} \quad (4)$$

129) Sie können auf der $\mathfrak{F}, \alpha, \beta$ -Fläche als Schattenkurven erzeugt werden durch Licht, welches der \mathfrak{F}, α - bzw. \mathfrak{F}, β -Ebene parallel und den Werten von $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ entsprechend geneigt ist.

130) Erstes Beispiel Gibbs [c] p. 178 (Fig. 1 ebenda). Auf die Konstruktion dieser Schlagschattenkurven führt Brunhes, Einleitung zu Gibbs [d], p. 9 die Notwendigkeit des Auftretens der Binome $\mathfrak{F} - \alpha \partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ zurück (vergl. Fussn. 679).

131) Die Stabilität einer homogenen Phase wird dadurch bedingt, dass die $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ - bzw. $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Linie nach der Seite der abnehmenden \mathfrak{F} konvex gekrümmt ist (vergl. Nr. 10b).

132) Verallgemeinertes Maxwell'sches Kriterium. Siehe Nr. 61.

der Berührungsebene (für bestimmte $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$) an der \mathfrak{F} , α , β -Fläche auf der \mathfrak{F} -Achse, so sind die $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Linien ⁷¹⁾ im $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Diagramm und die $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien ⁷¹⁾ im $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Diagramm Linien, welche für koexistirende Phasen einen Doppelpunkt aufweisen, und die man *Gibbs'sche Doppelpunktskurven* nennen kann (Beispiel das \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm Fig. 28); die Doppelpunkte reihen sich zu doppelpointigen Grenzlinien $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha)$ oder $\mathfrak{F}^{(III)} = f(\partial\mathfrak{F}/\partial\beta)$ aneinander ¹³³⁾.

II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand ¹³⁴⁾.

a) Die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*, **Historisches und Allgemeines.**

15. Untersuchungen über die Eigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten vor *Andrews* und *van der Waals*. Die Unterscheidung des gasförmigen und des tropfbar flüssigen Zustandes als zweier, obgleich durch das *Pascal'sche* Gesetz vereinter, dennoch wesentlich verschiedener, Aggregatzustände entstammt der Zeit, als der Unterschied zwischen den durch Druck wenig kompressibelen und durch Wärme wenig ausdehnbaren Flüssigkeiten und ihren gasigen Dämpfen, besonders aber zwischen ersteren und den Gasen, für welche die nach *Boyle* ¹³⁵⁾ und *Charles* ¹³⁶⁾

133) Dies entspricht der Eigenschaft, dass die $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - und die \mathfrak{F} , α , β -Fläche polarreziprok sind, sodass einer zweifachen Berührungsebene in der einen ein Doppelpunkt in der anderen entspricht (Nr. 59b).

Die heterogenen Blätter von $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ fallen zusammen zu Schnittlinien von den homogenen.

Der Spinodalen in \mathfrak{F} , α , β entspricht eine Kehrkante in $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$, einem Faltenpunkt auf der \mathfrak{F} -Fläche der Endpunkt einer Schnittlinie von zwei Blättern von $\mathfrak{F}^{(III)}$, vergl. Nr. 61, einem isophasischen Dreieck in \mathfrak{F} der Schnittpunkt dreier stabiler Blätter, zugleich von drei Schnittlinien von $\mathfrak{F}^{(III)}$ (vergl. Nr. 71b und 72a). Beispiel die \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche Nr. 58c, vergl. auch Fig. 29.

134) Wir behandeln bis Nr. 25 nur einkomponentige Stoffe. Auch beschränken wir uns hier auf normale Stoffe (siehe Nr. 35). Für assoziierte Stoffe vergl. Nr. 35c. 135) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Fussn. 64.

136) Siehe Enc. V 3, Art. *Amontons*, Paris. Mém. de l'Acad. 1699 (éd. Amsterdam 1706) p. 154 und 1702 (éd. Amsterdam 1707), p. 204, sprach schon auf Grund seiner Messungen für Luft den Satz aus, dass die Druckzunahme durch „denselben Wärmegrad“ bei konstantem Volumen unabhängig ist vom Anfangsvolumen, aber proportional mit dem Anfangsdruck. *J. Dalton*, Manchester memoirs, vol. 5, part 2 (London 1802), p. 595; *Gilb. Ann. Phys.* 12 (1803), p. 310 und *Gay-Lussac*, Ann. de chim. 43 (1802), p. 137; *Gilb. Ann. Phys.* 12 (1803), p. 257, fanden fast gleichzeitig und unabhängig von einander, dass die verschiedenen Gase sich bei konstantem Volumen alle pro Grad gleich viel ausdehnen. Nach *Gay-Lussac*,