

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_0355

LOG Titel: a) Thermodynamische Zustandsgleichungen.

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 koexistirender 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. Hasenöhr*, 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 Zeitmoment 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, definiren. Wir definiren 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 Mittelwertvorstellungen 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) knüpfen.

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.