

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_0356

LOG Titel: 1. Bestimmung der thermodynamischen Größen einer Phase durch ihre Komponenten und ihren Zustand. Bemerkungen über ihre Bestandteile und ihre Molekülarten

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

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

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

Terms and Conditions

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

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

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

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

Contact

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

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. 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 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 gehörender *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 *Corpuscular-temperatur*, indem z.B. die hohe *Corpuscular-temperatur* des H_2 -Moleküls dasselbe für andere Moleküle, z.B. O_2 , solange die *Molekular- oder Corpuscular-temperatur* 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.