

## 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\_0357

**LOG Titel:** 2. Näheres über die Art des Gleichgewichts

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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

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* <sup>54)</sup> 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* <sup>52)</sup> 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* <sup>53)</sup>, 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 <sup>54)</sup> <sup>55)</sup> (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* <sup>56)</sup> <sup>57)</sup> nennen wir die Gleichung <sup>58)</sup>, 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.  $\lambda$  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.