

## 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\_0362

**LOG Titel:** b) Thermodynamische 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 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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 <sup>68)</sup>.

7. Ebene Diagramme für einkomponentige Stoffe <sup>69)</sup>. 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 homogen aequilibrirten Phasen (Nr. 1a) können sämtlich dargestellt werden durch die Punkte eines ebenen für diese (Gewichts-) Menge <sup>70)</sup> konstruirten Diagramms <sup>71)</sup>; 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* <sup>72)</sup> 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  $\delta$ -Linien im  $\alpha, \beta$ -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 *Stabilitätslinie* (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 angeben, 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* <sup>154)</sup> genannt (vergl. Nr. 16b), weil sie die *heterogenen Existenzgebiete*, die *zweiphasischen*, *dreiphasischen*, eventuell auch *mehrophasischen*, abgrenzen <sup>73)</sup>. Jede Grenzlinie hat einen Zweig für die höhere, einen für die niedere Phase <sup>158)</sup> (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) <sup>74)</sup>.

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)] <sup>75)</sup>.

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

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

<sup>73)</sup> Sind die Koordinaten des Diagramms Grössen, welche in beiden Phasen gleichen Wert haben [wie  $p, T, \mu$ , 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).

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

<sup>75)</sup> 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  $\frac{dA}{dW}$  <sup>76)</sup>, 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 <sup>77)</sup>.

8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe. *a)* Zu jedem Punkt  $\alpha, \beta$  des ebenen Diagramms kann man den Wert irgend einer thermodynamischen Funktion  $\gamma$  für die gewählte Stoffmenge in dem entsprechenden Zustand als dritte rechtwinklige Koordinate zuordnen. Die Funktion  $\gamma$  wird dann geometrisch von einer thermodynamischen Fläche dargestellt <sup>78)</sup>. 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  $\alpha, \beta$  sich schneidenden  $\delta$ -,  $\epsilon$ -Linien doppelter Krümmung (vergl. z.B. Nr. 63*b* und Nr. 66*d*). Sämtliche  $\gamma, \delta, \epsilon$ -Flächen und geradlinigen, geradlinig-krummlinigen oder krummlinigen ebenen  $\delta, \epsilon$ -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  $\gamma, \alpha, \beta$ -Fläche (vergl. aber Fussn. 107), die Linien auf denselben wie in den ebenen Diagrammen <sup>71)</sup>.

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

b) Die Anordnung von irgend welchen  $\partial$ -,  $\varepsilon$ -, u.s.w. Linien um einen Punkt bleibt bei dieser Transformation ungeändert und ist also von der Wahl des Diagramms unabhängig. Gibbs<sup>79)</sup> 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  $(\partial p / \partial S)_V > 0$  und Fig. 2

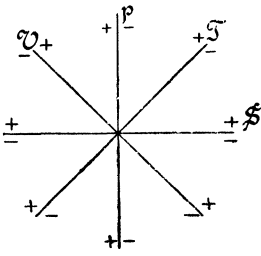


Fig. 1.

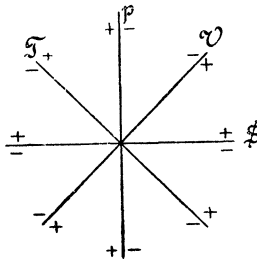


Fig. 2.

für  $(\partial p / \partial S)_V < 0$ , beide für stabile Zustände, gegeben<sup>80)</sup>, 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 Linien<sup>81)</sup> bezeichnet. An der Grenze des stabilen und des labilen Gebietes berühren *Isotherme* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8) und *Isobare*<sup>82)</sup> ( $p = \text{konst.}$ , auch *Isopieste* genannt) einander<sup>83)</sup>.

c) Die Isothermen und Isobaren fallen im zweiphasischen Gebiet zusammen; wir nennen dieselben in diesem Gebiet nach einem Vorschlag von Korteweg die *Isophasen*<sup>84)</sup>. 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  $p, T, \mu$ , die *Intensitäten*<sup>85)</sup> 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*<sup>86)</sup> des Systems]<sup>86)</sup>, so sind die Isophasen Geraden<sup>87)</sup>. 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 Phasen<sup>88)</sup> 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 angeben<sup>89)</sup>.

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 homogenen<sup>90)</sup>, 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 <sup>90</sup>). 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* <sup>91</sup>].

**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 <sup>92</sup>) 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

---

<sup>90</sup>) 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).

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

<sup>92</sup>) 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 <sup>93</sup>). 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  $\infty^2$  bilden (z.B. die  $p, T, x$ -Fläche der koexistierenden 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* <sup>93)</sup> die Zustände, welche auftreten, wenn irgend zwei koexistierende 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 koexistierenden 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 koexistierenden 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 <sup>94)</sup>.

10. Gibbs'sche Tangentialflächen. a) Ist die von der Fläche mit den unabhängigen Veränderlichen  $\alpha$  und  $\beta$  dargestellte Funktion eine *Gibbs'sche Fundamentalgrösse* <sup>95)</sup>  $\mathfrak{F}_{\alpha\beta\gamma\delta}, \dots$ , in welcher  $\gamma, \delta, \dots$  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* <sup>95)</sup> 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  $\alpha, \beta$  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 <sup>96</sup>), in welcher die isophasische Gerade oder das isophasische Dreieck, oder Vieleck liegt. Bei diesen Flächen berühren <sup>97</sup>) also die heterogenen Blätter die homogenen. Nach einem Vorschlage Korteweg's nennen wir dieselben Gibbs'sche Tangentialflächen <sup>98</sup>). Es gibt weiter jede lineare Transformation einer Tangentialfläche wieder eine solche <sup>99</sup>).

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 <sup>100</sup>) 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  $\alpha, \beta$  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  $\mathfrak{F}_{sv}$ .- (die  $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x \partial\mathfrak{F}/\partial y$ ,  $s, v$ -Fläche), 2  $\mathfrak{F}_{vT}$ .- (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  $\mathfrak{F}_{sp}$ .-, 1  $\mathfrak{F}_{pT}$ .-Tangentialflächen; ebenso für zweikomponentige 1  $\mathfrak{F}_{sv}$ .- (die  $\mathfrak{F}_{sv}\partial\mathfrak{F}/\partial x$ ,  $s, v$ -Fläche), 1  $\mathfrak{F}_{vT}$ .-, 1  $\mathfrak{F}_{sp}$ .-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 <sup>99</sup>) 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 <sup>101</sup>).

**11. Falten.** a) Führt eine Zustandsgleichung auf labile Zustände, so sind dieselben nach Nr. 10b auf der Tangentialfläche durch die *Spinodalkurve* <sup>102</sup> <sup>103</sup> oder *Spinodale* (vergl. die gebrochene Linie der Figur 4), welche die Grenze zwischen den negativ und den positiv gekrümmten Teilen der Fläche bildet <sup>104</sup>), 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* <sup>120</sup>) 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  $\mathfrak{F}, \beta$ -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* <sup>105)</sup> eine *abgeleitete* oder *derivirte Fläche* <sup>106)</sup> 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 Komplexen 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* <sup>107)</sup> 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 <sup>108)</sup> <sup>109)</sup>.

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

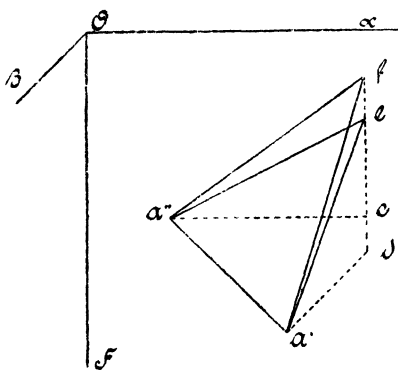


Fig. 3.

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 <sup>109)</sup>] 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  $\infty$  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 <sup>110)</sup>, 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) <sup>111)</sup>.

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

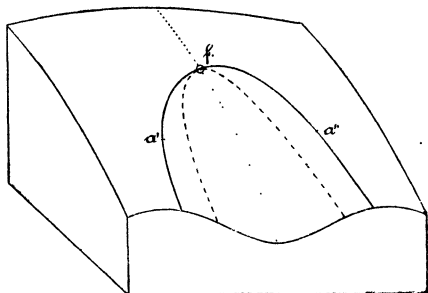


Fig. 4.

Nr. 60, 67a) <sup>112)</sup>. 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* <sup>96)</sup>, 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  $a'$  ( $\alpha', \beta'$ ) und  $a''$  ( $\alpha'', \beta''$ ) ausgehenden der  $\beta$ -, bzw.  $\alpha$ -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 ( $\alpha', \beta'$ ) zu bilden, die zugleich durch ( $\alpha'', \beta''$ ) hindurchgeht, und die Bedingung dafür anzuschreiben, dass auch die benachbarte Berührungsebene durch dieselben Punkte ( $\alpha', \beta'$ ), ( $\alpha'', \beta''$ ) 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* <sup>113</sup>). 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 <sup>114</sup>). Unter diesen sind für die abgeleitete Fläche nur die beiden Arten der *homogenen Doppelfaltenpunkte* von Bedeutung <sup>115</sup>).

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) <sup>116</sup>), das eines *homogenen Doppelfaltenpunktes zweiter Art* dahingegen das

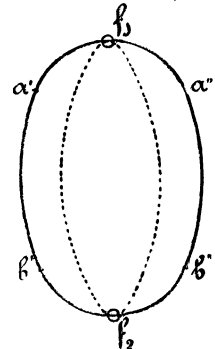


Fig. 5.

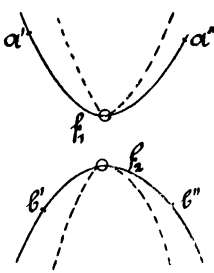


Fig. 6.

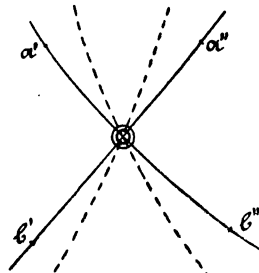


Fig. 7.

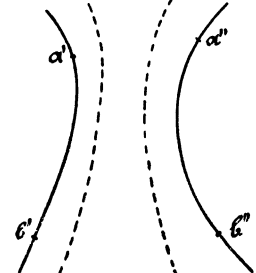


Fig. 8.

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 <sup>117)</sup> <sup>118)</sup>.

13. Faltentheoretische Betrachtungen. a) Korteweg [b] <sup>119)</sup> teilt die Falten <sup>120)</sup> in drei Arten, von welchen aber nur zwei, die *geschlossenen Falten* (Fig. 5) und die ungeschlossenen *Ringfalten* (Fig. 9) <sup>121)</sup>, 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  $\infty$  geht oder die Ränder der Fläche erreicht.

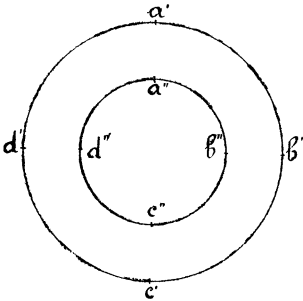


Fig. 9.

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 können<sup>122)</sup>.

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 erreicht<sup>123)</sup>. In Fig. 12 sind die Konnodalkurven streckenweise auf das metastabile und labile Gebiet übergetreten. Diese Teile sind punktirt<sup>124)</sup>.

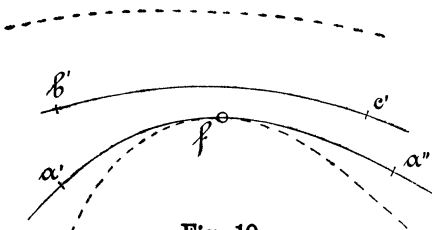
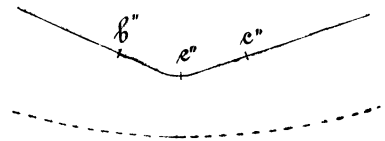
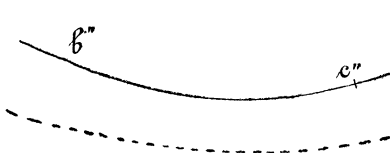


Fig. 10.

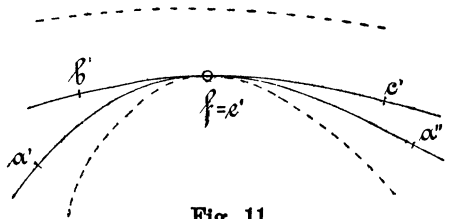


Fig. 11.

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 <sup>125</sup>). Auf die Einzelheiten in dem Teile  $e' h' g' e'$  wird in der Figur nicht eingegangen (ein Beispiel Nr. 68a).

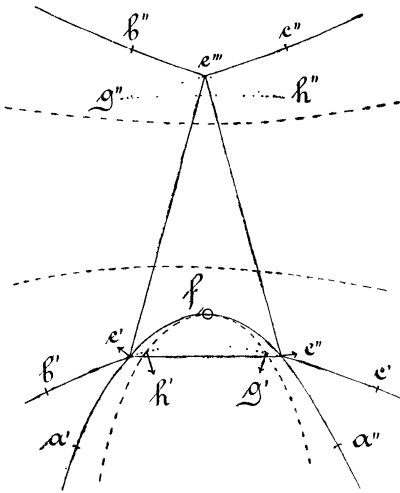


Fig. 12.

b) Van der Waals <sup>126</sup>) 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 <sup>127</sup>) <sup>128</sup>).

14. Gibbs'sche Tangentialkurven und Doppelpunktskurven. a) Aus einer Tangentialfläche  $\mathfrak{F}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  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  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ ,  $\alpha$ -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  $\mathfrak{F}, \beta$ - oder  $\mathfrak{F}, \alpha$ -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  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta = \text{konst.}$ <sup>129)</sup>; sie werden auch bestimmt durch die Berührungspunkte<sup>130)</sup> der an die  $\mathfrak{F}^{(I)}, \beta$ - oder  $\mathfrak{F}^{(II)}, \alpha$ -Kurve gezogenen Doppel- oder Mehrfachtangente<sup>131)</sup>. 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 schreiben<sup>132)</sup>:

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

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  $\mathfrak{F}, \alpha$ - bzw.  $\mathfrak{F}, \beta$ -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  $\mathfrak{F}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -Fläche auf der  $\mathfrak{F}$ -Achse, so sind die  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Linien <sup>71)</sup> im  $\mathfrak{F}^{(III)}$ ,  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Diagramm und die  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien <sup>71)</sup> 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 <sup>133)</sup>.

## II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand <sup>134)</sup>.

### 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* <sup>135)</sup> und *Charles* <sup>136)</sup>

133) Dies entspricht der Eigenschaft, dass die  $\mathfrak{F}^{(III)}$ ,  $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ ,  $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ - und die  $\mathfrak{F}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ -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  $\mathfrak{F}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  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*,