

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_0364

LOG Titel: 8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe

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

von einem Zyklus umschlossenen Flächenteils, $dQ = dW$ die Wärme dieses Zyklus, dann besteht zwischen diesen beiden Größen ein bestimmtes Verhältnis $\frac{dA}{dW}$ ⁷⁶), das zwar im allgemeinen von Ort zu Ort wechselt, aber von der Gestalt und der Beschreibung des Zyklus unabhängig ist. Dieses Verhältnis, wenn die Wärme in Arbeitsmaass gemessen wird, nennt *Gibbs* den *Maassstab* des Diagramms⁷⁷).

8. Thermodynamische Flächen für einkomponentige Stoffe. a) Zu jedem Punkt α, β des ebenen Diagramms kann man den Wert irgend einer thermodynamischen Funktion γ für die gewählte Stoffmenge in dem entsprechenden Zustand als dritte rechtwinklige Koordinate zuordnen. Die Funktion γ wird dann geometrisch von einer thermodynamischen Fläche dargestellt⁷⁸). Auf dieser sind im allgemeinen (siehe e) im Raume übereinander liegende Teile zu unterscheiden, die den heterogenen und homogenen Blättern des ebenen Diagramms entsprechen und die nun im Allgemeinen nur längs den Grenzlinien zusammenhängen (z.B. die p, V, T -Fläche Nr. 22, vergl. weiter Abschn. IV und V).

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

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

77) Diagramme, in welchen dieses Verhältnis überall dasselbe ist, nennt *Gibbs* Diagramme mit *konstantem Maassstab*. Diagramme, in denen es örtlich veränderlich aber von der Beschaffenheit des Stoffes unabhängig ist, Diagramme *bestimmten Maassstabes* (z.B. das $\log p, \log v$ -Diagramm, Nr. 88a, das $S, \log T$ -Diagramm, Nr. 54d), 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. 68c). So gibt z.B. für den *Carnot'schen* Kreisprozess in dem T, S -Diagramm (Nr. 54d) der Inhalt des Rechteckes $(T_2 - T_1)(S_2 - S_1)$ die Wärme des Zyklus und im entsprechenden Indikatordiagramm 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. 8a, Beispiele Nr. 59, und Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 8.

78) Wir benennen die thermodynamischen Flächen nach der dargestellten Funktion und den unabhängigen Variablen, so γ, α, β -Fläche (vergl. aber Fussn. 107), die Linien auf denselben wie in den ebenen Diagrammen⁷¹).

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

b) Die Anordnung von irgend welchen δ -, ε -, u.s.w. Linien um einen Punkt bleibt bei dieser Transformation ungeändert und ist also von der Wahl des Diagramms unabhängig. *Gibbs*⁷⁹⁾ 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 $(\partial p / \partial S)_V$ auf den Linien $V = \text{konst.}$ ab und wird in Fig. 1 für

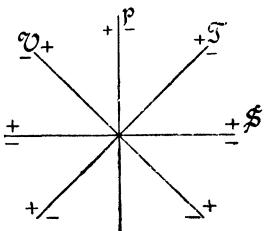


Fig. 1.

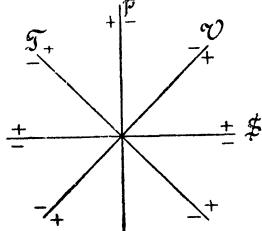


Fig. 2.

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

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

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

80) In gewissen Diagrammen hat man aber die durch Spiegelung aus denselben hervorgehenden anzuwenden, entsprechend der Betrachtung des Diagrammes von der entgegengesetzten Seite der Diagrammfläche, vergl. *J. W. Gibbs* [a] p. 341. Beispiele: Adiabaten und Isothermen im Indikatordiagramm 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 koexistirenden Phasen in wechselnden Mengenverhältnissen. Die koexistirenden Phasen bilden die Endpunkte der Isophase (vergl. auch Nr. 67a). Der positive Endpunkt entspricht der

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

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

e) Sind in einem ebenen Diagramm *beide* Koordinaten für zwei koexistirende 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 realisirbaren, 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 homogenen¹⁰⁰⁾, 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 ersten *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 koexistirenden 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. $V = v' n' + v'' n'' + v''' n'''$, $\mathfrak{F}_{pT} = \mu m' + \mu m'' + \mu m'''$ [Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (155)].

650 V 10. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*. Die Zustandsgleichung.

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

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

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

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

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

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

92) Gewöhnlich nimmt man dafür M (Nr. 1c). Bisweilen aber auch die Gewichtseinheit (vergl. Fussn. 70), nach welcher dann auch der Gehalt X u.s.w. an den einzelnen Komponenten gerechnet wird ⁹⁰⁾. 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 $X A + Y B + \dots + (1-X-Y-\dots) P$. Änderung der Einheiten entspricht linearer Transformation (vergl. Nr. 10a und 66b) der graphischen Darstellung.