SUB | NIEDERSÄCHSISCHE STAATS- UND UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK GÖTTINGEN

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_0366
LOG Titel: 10. Gibbssche Tangentialflächen
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

Mannigfaltigkeit ∞^2 bilden (z.B. die p, T, x-Fläche der koexistirenden Phasen, Nr. **67**b, vergl. auch Nr. **75**b). Und für drei und mehr Komponenten gelten natürlich ähnliche Betrachtungen (vergl. Nr. **69**).

b) Im Allgemeinen nennt man *kritische Zustände* oder *kritische Phasen* [93]) die Zustände, welche auftreten, wenn irgend zwei koexistirende Phasen durch Änderung eines Parameters identisch werden (vergl. Nr. **12**a).

In Nr. **16**b wird ein Beispiel eines kritischen Punktes (Nr. **7**a) 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 koexistirenden Phasen, die in diesem Punkte identisch werden, verlangen würde, dass die Zusammensetzung in jedem Volumenelement ungeändert gehalten wird. Nur in Ausnahmefällen (Nr. **67**b) ist dieser Punkt realisirbar (vergl. Nr. **25**b und **33**b).

Es gibt aber bei den Gemischen Fälle, wo der Unterschied eines koexistirenden 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. **67**a. In einem solchen Fall bekommt man also eine im Allgemeinen (vergl. Nr. **68**a) realisirbare kritische Phase.

c) Da $X, Y \ldots$ 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. **8**d aufgestellten Eigenschaften allgemein für isophasische Geraden und Dreiecksflächen in thermodynamischen Flächen und ebenen Diagrammen, welche Koordinaten aus den Grössenreihen $p, T, \mu_a, \mu_b \ldots$ und $V, S, U, \mathfrak{F}_{pT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{VT}, X, Y, \ldots$ enthalten [94]).

10. Gibbs'sche Tangentialflächen. a) Ist die von der Fläche mit den unabhängigen Veränderlichen α und β dargestellte Funktion eine *Gibbs*'sche *Fundamentalgrösse* [95]) $\mathfrak{F}_{\alpha\beta\gamma\delta\ldots}$, in welcher $\gamma, \delta \ldots$ 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. **8**d, 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. **3**a. *Gibbs* [59]) nennt $\mathfrak{F}_{SVXY\ldots} = \varepsilon$, $\mathfrak{F}_{pTXY\ldots} = \zeta$, $\mathfrak{F}_{VTXY\ldots} = \psi$, $\mathfrak{F}_{SpXY\ldots} = \chi$; *van der Waals*

gehalten werden, und sind α, β so gewählt, dass $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ für koexistirende Phasen gleich sind, während dies auch für die Grössen γ, δ .. selbst gilt, so haben koexistirende Phasen eine gemeinschaftliche Berührungsebene [96]), in welcher die isophasische Gerade oder das isophasische Dreieck, oder Vieleck liegt. Bei diesen Flächen berühren [97]) also die heterogenen Blätter die homogenen. Nach einem Vorschlage *Korteweg*'s nennen wir dieselben *Gibbs*'sche *Tangentialflächen* [98]). Es gibt weiter jede lineare Transformation einer Tangentialfläche wieder eine solche [99]).

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. **69**a) für dreikomponentige Stoffe, sowie die *Gibbs*'sche u, s, v-Fläche (Nr. **58**b). Alle diese haben einen Komplex von Eigenschaften gemein, was die Einführung eines besonderen Namens für diese Klasse von Flächen rechtfertigt.

b) Die Bedingung [100]) für die (lokale, vergl. Nr. **2**a) 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. **12**a), den Ort dieser Punkte *node-couple-curve* (wir Konnodalkurve, Nr. **12**a, 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. **69**b für vierkomponentige) Stoffe die α, β 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 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ ... geschrieben werden, so abgeändert, dass die zwei der Gruppe s, v, T, p angehörenden Grössen vorankommen, und, um die Schreibweise nicht allzu komplizirt 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 [59]) einer anderen *Gibbs*'schen Fundamentalgrösse $\mathfrak{F}$ in der x bzw. y als geeignete unabhängige Variabele (Nr. **3**a) auftritt (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. **26**).

99) Vergl. *W. H. Keesom* in Leiden Comm. Nr. 81 (1902), p. 36, und Nr. **66**b.

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 Variabeln, dasjenige am meisten stabil (in absolut stabilem Gleichgewicht, Nr. 2) für welches $\mathfrak{F}$ den kleinsten Wert hat [101]).

11. Falten. *a*) Führt eine Zustandsgleichung auf labile Zustände, so sind dieselben nach Nr. **10*b*** auf der Tangentialfläche durch die *Spinodalkurve* [102]) [103]) oder *Spinodale* (vergl. die gebrochene Linie der Figur 4), welche die Grenze zwischen den negativ und den positiv gekrümmten Teilen der Fläche bildet [104]), von den stabilen getrennt, und ist für letztere nach Nr. **10*b*** die Tangentialfläche konvex nach der Seite der abnehmenden $\mathfrak{F}$. Es tritt eine *Falte* [120]) in der Fläche auf, die nach der Seite der abnehmenden $\mathfrak{F}$ von der berührenden heterogenen Regelfläche (Nr. **10*a***, 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. **2*b***) 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. 7*a*). Die *Flecnodalkurve*, d. h. der Ort der Punkte, die in der Schnittkurve ihrer Berührungsebene mit der Fläche als Flecnode (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. **9*b***) auf der *van der Waals*'schen $\mathfrak{F}_{vTx}$, 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. **10*a***).

Im Faltenpunkt hat die Tangente an die Spinodale, Konnodale (Nr. **12*a***) und Flecnodale eine Berührung 3er Ordnung mit der Fläche. Die Spinodale wird berührend umhüllt (vergl. Nr. **12*a***) von der $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$- und der $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$-(Nr. **10*a***) Linie (d. h. die Linie $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ oder $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ = konstant, Fussn. 78), sowie von der $\mathfrak{F}^{(III)}$-Linie (in Nr. **14*c*** angegeben).

104) Die punktirte Linie in Fig. 4 hat keinen andern Zweck, als die allgemeine Gestaltung der Fläche näher zu verdeutlichen.