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.

geworden (Nr. **6***b*), seit *van der Waals* [b] gelehrt hat dieselben auf die Bestimmung der Gleichgewichtsbedingungen für koexistirende Phasen von Gemischen, zunächst binärer Gemische, anzuwenden (Nr. **66***a*).

b) Weist eine Tangentialfläche eine Falte auf, so kann man ihr als *Primitivfläche* [105]) eine *abgeleitete* oder *derivirte Fläche* [106]) 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 Komplexe koexistirender Phasen, welche sich den homogenen anschliessen, dar; sie besteht also aus den zwei und mehrphasischen Blättern (Nr. 8*d*), welche die Falten überdecken. Die *Fläche der zerstreuten Energie* [107]) 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 [108]) [109]).

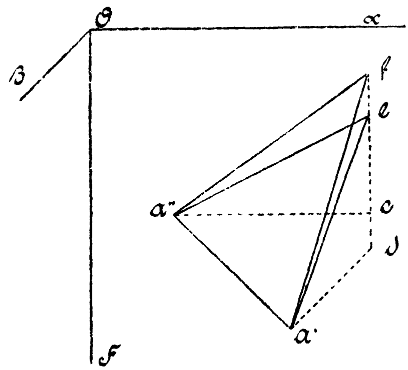

Fig. 3.

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

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 isolirte Punkte oder Linien (Spitzen oder Kanten) behandeln kann. So z. B. Teile, welche festen Zuständen mit unveränderlichen $x \dots$ entsprechen (vergl. Nr. **75***a* 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. **10***a*. Man hat 1. an der Primitivfläche [mit zugehörenden Spitzen und Kanten [105])] alle mehrfachen Berührungsebenen zu legen und die zugehörigen Drei- und Vielecke zu konstruiren, 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 ∞ 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 [110]), dass

$$(\alpha'-\alpha'')\, d\,\frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \alpha} = -\,(\beta'-\beta'')\, d\,\frac{\partial \mathfrak{F}_{\alpha\beta}}{\partial \beta}\,. \qquad (2)$$

Ein spezieller Fall dieser Gleichung ist die *Clapeyron-Clausius*'sche (siehe Nr. **61**) [111]).

12. Faltenpunkte. *a*) Ein kritischer Punkt (Nr. **9***b*) ist auf den Tangentialflächen ein *Faltenpunkt* (Beisp. Nr. **60**, **67***a*) [112]). 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.

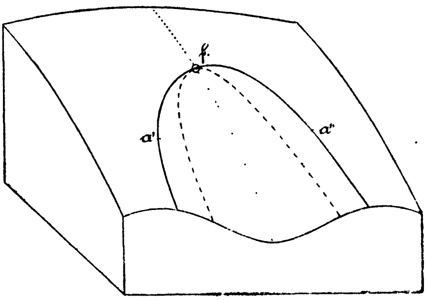

Fig. 4.

Fig. 4 gibt die Abbildung einer von einem Faltenpunkte dieser Art abgeschlossenen Falte (Nr. **60**, **66**, **68***a*). *a'* und *a''* sind *Konnoden* [96]), die zusammengehörenden Berührungspunkte der Fläche mit einer zwei-

---

einzigen 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. **14***c*).

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 β-, bezw. α-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 (α', β') zu bilden, die zugleich durch (α'', β'') hindurchgeht, und die Bedingung dafür anzuschreiben, dass auch die benachbarte Berührungsebene durch dieselben Punkte (α', β'), (α'', β'') hindurchgeht.

111) Ein anderer Fall ist die wichtige *van der Waals*'sche Gl. **A** [b] p. 13 für binäre Mischungen [Nr. **67***a* Gl. (114)]. Fig. 3 gibt *Gibbs* [b] p. 387 für die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung.

112) Von *D. J. Korteweg* [a] definirt 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).