

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_0424

LOG Titel: a) Die Fundamentalflächen für normale 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

(vergl. Nr. 56e) kontinuierlich zusammenhängt, kann man jedenfalls nicht umhin, das im glasigen Zustand für die Bewegung der Vibratoren in dem Molekül anzunehmende Strahlungsgleichgewicht auch auf die Bewegung nach den inneren Freiheitsgraden in dem Molekül, wenn sich dieses im Fluid- (speziell auch in dem gasförmigen) Zustand befindet, anzuwenden. Eine Diskussion der experimentellen Ergebnisse für Gase (Nr. 55 und 56) auf Grund dieser Anschauungen hat *Bjerrum*⁶⁵¹) gegeben.

Nernst ist aber zu gleicher Zeit weiter gegangen, indem er annimmt, dass auch die Drehung des Moleküls nicht mehr durch die gewöhnliche Mechanik beherrscht wird, sondern dem *Planck'schen* Gesetz nach Maassgabe der Tourenzahl unterworfen ist. Die Entscheidung über diese Ansicht, bei welcher die Schwierigkeit, welche durch den Mangel an Symmetrie bei der Kraftwirkung der Atome bei Annäherung an einander verursacht wird, gehoben sein würde, die aber nicht zugleich an anderen Erscheinungen beurteilt werden kann, kann nur durch das Experiment gebracht werden, und die Rechnung ergibt, dass dieses nur bei H_2 unmittelbare Resultate verspricht (Nr. 55c γ).

IV. Die Fundamentalgleichungen für den fluiden Zustand.

a) Die Fundamentalgleichungen für normale einkomponentige Stoffe.

58. Die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen. Darstellung derselben durch die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen. Ableitung der thermischen und kalorischen Eigenschaften einer Phase aus denselben. a) Mit Hülfe der thermischen Zustandsgleichung (Abschn. II) und der kalorischen Grundgleichung (Abschn. III) lassen sich jetzt die *Gibbs'schen* Fundamentalgleichungen (Nr. 3a) bilden. Wenn das Studium jener beiden Hilfsgleichungen, sowie der Beziehung des festen zu dem fluiden Zustand weiter vorgeschritten sein wird, werden die Fundamentalgleichungen gewiss eine grössere Rolle für das Verständnis der thermodynamischen Erscheinungen spielen als bis jetzt. Insbesondere dürfte die thermische Zustandsgleichung, jetzt noch der Mittelpunkt der molekulartheoretischen Betrachtungen, weiterhin, wie dies bei der Behandlung derselben nach den Methoden der statistischen Mechanik schon der Fall wird, nur als eine abgeleitete Gleichung erscheinen, die aus einer die Eigenschaften, insbesondere die Entropie des betreffenden Systems

mehr unmittelbar ausdrückenden Fundamentalgleichung hervorgeht. Bis jetzt dienen die Fundamentalgleichungen einkomponentiger Stoffe hauptsächlich zum Zweck graphischer übersichtlicher Darstellung und Behandlung des fluiden und festen Zustandes. Dementsprechend wollen wir uns darauf beschränken, die Fundamentalgleichungen in algebraischer Form aufzustellen für den Fall, dass als thermische Zustandsgleichung die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w und als kalorische Grundgleichung die einfache Form $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gilt, und weiter nur auf die graphische Behandlung der Fundamentalgleichungen eingehen.

Die Fundamentalgleichungen ergeben sich (vergl. Nr. 53a) für den gedachten Fall aus

$$u = K_u + \gamma_{vA} T - \frac{a_w}{v},$$

$$s = K_s + \gamma_{vA} \ln T + R_w \ln (v - b_w),$$

$$\mathfrak{F}_{vT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{a_w}{v}, \quad (102)$$

$$\mathfrak{F}_{sp} = K_u + \gamma_{vA} T + R_w T \frac{v}{v - b_w} - \frac{2 a_w}{v},$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{pT} = K_u - T K_s + \gamma_{vA} (T - T \ln T) + R_w T \frac{v}{v - b_w} \\ - R_w T \ln (v - b_w) - \frac{2 a_w}{v}, \end{aligned}$$

$$\text{wo } K_u = u_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} T_0 + \frac{a_w}{v_0}, \quad (103)$$

$$K_s = s_{v_0 T_0} - \gamma_{vA} \ln T_0 - R_w \ln (v_0 - b_w).$$

Von den Fundamentalgrößen ist in Gl. (102) nur \mathfrak{F}_{vT} in den gehörigen, jedesmal durch die an \mathfrak{F} angehängten Indizes angezeigten, unabhängigen Variablen (Nr. 3a und Fussn. 59) explizite gegeben. Die für die explizite Aufstellung der anderen Fundamentalgleichungen nötige Elimination gelingt in endlicher Form nur für $\mathfrak{F}_{sv} = u$, und zwar gibt sie für diese

$$u = K_u + \gamma_{vA} e^{\frac{s - K_s}{\gamma_{vA}}} (v - b_w)^{-(\alpha_A - 1)}. \quad (104)$$

b) Die *Fundamentalfächen* stellen U als Funktion von S und V (*Energiefläche*, vergl. Tafel II Fig. 31, 32 und 33), \mathfrak{F}_{vT} als Funktion

von V und T (*Arbeitsfläche, Fläche der freien Energie*), \mathfrak{F}_{Sp} als Funktion von S und p [*Enthalpiefläche* ⁶⁷⁰], \mathfrak{F}_{pT} als Funktion von p und T (*Potentialfläche*, vergl. Fig. 29) dar ⁶⁷¹).

Die wichtigste von diesen ist die Energiefläche, die auch wohl kurzweg *die Gibbs'sche Fläche* genannt wird. Ihre Gleichung ist für den Fall, dass die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w , b_w , R_w , und $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ gelten, in Gl. (104) gegeben. Sie hat den Vorteil, dass sie einblättrig und eine ihrer senkrechten Projektionen

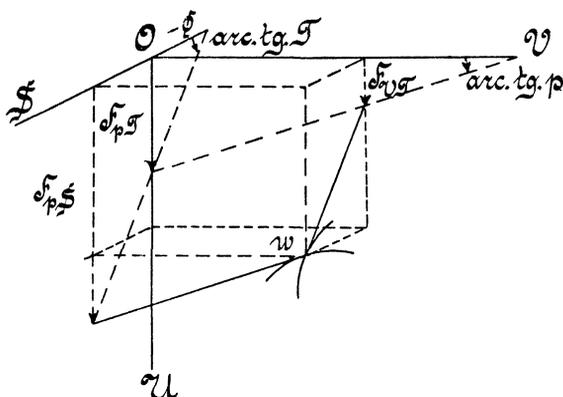


Fig. 22.

das wichtige S, V -Diagramm ⁶⁷²) ist, weiter ist es die einzige Gibbs'sche Tangentialfläche für einen einkomponentigen Stoff (Nr. 8, 10 und Fussn. 98) ⁶⁷³).

Von den 8 thermodynamischen Größen $V, S, U, p, T, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$, werden die drei ersten für jeden Zustand unmittelbar durch die Koordinaten der Fläche gegeben. Auch die andern fünf sind an derselben einfach abzulesen. Fig. 22 bringt die dazu dienende Konstruktion, welche den Gleichungen in Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16 entspricht, zum Ausdruck ⁶⁷⁴) ⁶⁷⁵).

670) Für \mathfrak{F}_{Sp} wurde von *Kamerlingh Onnes* [Leiden Comm. Nr. 109 (1909), p. 3 Fussn. 2] der Namen *Enthalpie* vorgeschlagen (vergl. Fussn. 596). In der technischen Thermodynamik findet man die Namen *Wärmeinhalt für gleichen (besser konstanten) Druck*, *R. Mollier*, ZS. d. Ver. d. Ingenieure 48 (1904), p. 271, und *Erzeugungswärme für konstanten Druck*, Enc. V 5, Art. *Schröter*.

671) Was den Nutzen derselben betrifft, siehe Nr. 6b, weiter Nr. 53 und Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16.

672) Siehe Fussn. 72 und 77. Weiter *Gibbs* [a] p. 330 und Fussn. 90.

673) *Planck* ⁶¹⁹) sieht S als Funktion von U und V (Nr. 46b) als die allgemeinste Zustandsgleichung an, weil U und V (entgegen p und T) für jede bestimmte Stoffmenge, auch wenn dieselbe nicht eine nach Nr. 1a definierte Phase, oder einen Komplex derselben, bildet, definiert ist.

674) Vergl. *van der Waals* [d] p. 112. Eine entsprechende graphische Ableitung von \mathfrak{F}_{pT} bei *Maxwell* [a] p. 199, *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253.

675) Die Figuren sind hier schematisch gezeichnet. Für die numerisch exakte Darstellung siehe Nr. 63, *D. Goldhammer*, Moskau Abh. d. Univ., 1884, Beibl. 10

Die an den Punkt w gelegte Tangentialebene gibt durch die Neigung der der S, U -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene T , durch die der U, V -Ebene parallelen Tangente gegen die S, V -Ebene p . Die U -Ordinaten der Schnittpunkte der ersten Tangente mit der U, V -, der zweiten mit der U, S -Ebene, und der

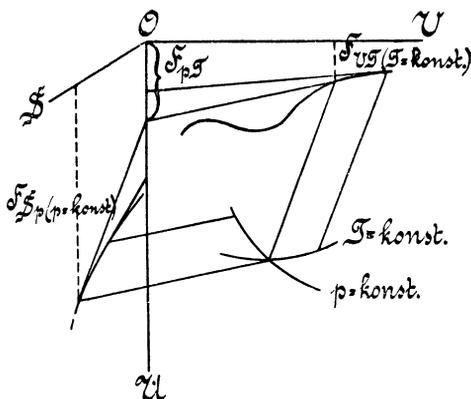


Fig. 23.

Berührungsebene mit der U -Achse geben \mathfrak{F}_{VT} , \mathfrak{F}_{Sp} , \mathfrak{F}_{pT} . Die Beziehungen $\mathfrak{F}_{VT} = U - TS$, $\mathfrak{F}_{Sp} = U + pV$ und $\mathfrak{F}_{pT} = U + pV - TS$ sind in der Figur unmittelbar abzulesen. Die von Planck⁶⁷⁶⁾ benutzte Funktion $\Phi = -\mathfrak{F}_{pT}/T$ ebenfalls. Fig. 23 bringt einen kleinen Teil einer Isotherme sowie einer Isobare zur Anschauung⁶⁷⁵⁾; beide sind Schattenlinien für Licht, welches der U, S - oder U, V -Ebene parallel einfällt in der T oder p entsprechenden Neigung. Es sind weiter zwei aufeinander folgende Tangenten aus jedem Bündel sowie eine \mathfrak{F}_{VT} , V -Isotherme in der U, V -, und eine \mathfrak{F}_{Sp} , S -Isobare in der U, S -Ebene gezogen. Man entnimmt der Figur sogleich (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 16)

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}_{VT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} -p dV, & \mathfrak{F}_{pT} (T = \text{konst.}) &= \int_{T = \text{konst.}} V dp, \\ \mathfrak{F}_{Sp} (p = \text{konst.}) &= \int_{p = \text{konst.}} T dS, & \mathfrak{F}_{pT} (p = \text{konst.}) &= - \int_{p = \text{konst.}} S dT. \end{aligned} \quad (105)$$

p. 333, und auch *W. P. Boynton*, Phys. Review 11 (1900), p. 291 und 20 (1905), p. 259, der verschiedene Durchschnitte der Fundamentalflächen, nach der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w berechnet, vorführt.

Für die Diagramme ist der Nullpunkt der Entropie (vergl. Nr. 58) immer so genommen, dass für die betrachteten Zustände S positiv ist. Für Berechnungen in Verbindung mit dem Gesetz korrespondirender Zustände werden am einfachsten U und S im kritischen Punkt = 0 gesetzt (vergl. Fussn. 697). Wenn man sich den experimentellen Daten für kleine Dichten und gewöhnlicher Temperatur möglichst eng anschließen will, ist es besser, als Nullpunkt den Normalzustand, bzw. den theoretischen Normalzustand zu wählen. Vergl. für einen anderen Nullpunkt Nr. 74e.

676) *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 32 (1887), p. 469, [a] p. 116. Diese Funktion wurde auch schon eingeführt von *F. Massieu*, Paris C. R. 69 (1869), p. 858,

zugleich mit der Funktion $-\frac{\mathfrak{F}_{VT}}{T}$, aber später [Mém. présentés à l'Acad. des Sciences

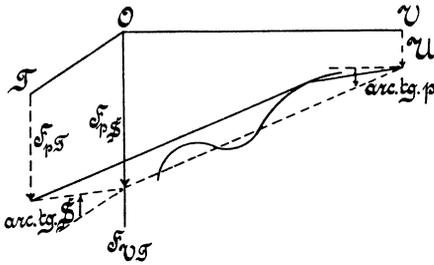


Fig. 24.

auf den anderen Fundamentalflächen diejenigen der Grössen S, V, p, T , welche nicht zu den Koordinaten gehören, durch die erste und zweite Tangente gegeben, entspricht der Abschnitt der Berührungsebene jener Fundamentalgrösse, in deren Darstellung die Koordinaten nicht eingehen, und die zwei andern Abschnitte den restierenden Fundamentalgrössen (U ist als \mathfrak{F}_{SV} zu bezeichnen, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 16).

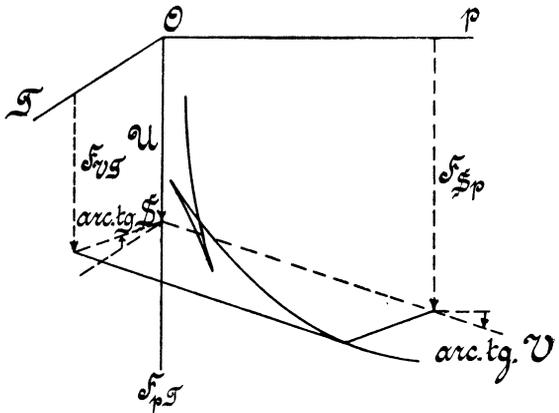


Fig. 25.

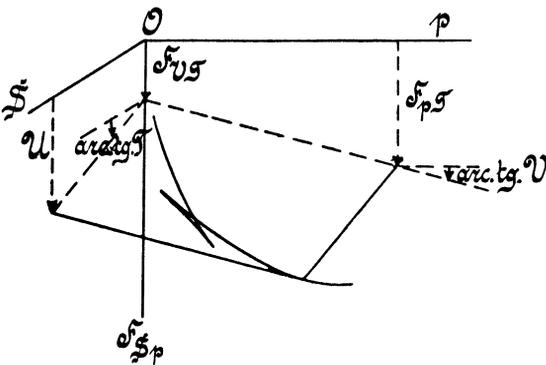


Fig. 26.

fläche oder der Potentialfläche zu γ_p .

Da die Fläche in w (Fig. 22) konvex gegen die abnehmenden U gezeichnet ist, entspricht w nach Nr. 10b einem stabilen homogenen Gleichgewicht; d in Fig. 27 stellt ein labiles vor.

c) In ähnlicher Weise wie bei der Energiefläche werden

Fig. 24, 25, 26 geben dies an. Auch sind aus diesen Figuren Integralformeln, welche Gl. (105) entsprechen, zu entnehmen ⁶⁷⁵⁾.

Die Krümmung der Isopyknen der Energiefläche oder der Arbeitsfläche steht in Beziehung zu γ_V , die der Isobaren der Enthalpie-

22 (1876)] auf einen Vorschlag *Bertrand's* von ihm verlassen für die zu einfacheren Formeln führenden Funktionen — \mathfrak{F}_{VT} und — \mathfrak{F}_{pT} .

59. Beziehung der Fundamentalfächen, sowie der aus denselben abgeleiteten ebenen Diagramme unter einander. *a*) Diese Beziehungen sind in Nr. 8 allgemein für verwandte graphische Darstellungen angegeben. Man hat, um auf diesen speziellen Fall überzugehen, dort für α , für β und für γ je eine der Grössen $p, V, T, S, U, \mathfrak{F}_{VT}, \mathfrak{F}_{Sp}, \mathfrak{F}_{pT}$ gewählt zu denken. Zeichnen wir z. B. auf die Energiefläche das doppeltkrummlinige Netz *a*) der T - und der S -, *b*) der p - und der V -Linien ⁶⁷⁷⁾ und zeichnen darin den *Carnot*'schen Kreisprozess, projizieren das Netz und die Zeichnung *a*) auf die U, S -, *b*) auf die U, V -Ebene, transformieren dann die krummlinigeradlinigen Diagramme *a*) in ein rechtwinkliges T, S -, *b*) in ein rechtwinkliges p, V -Diagramm, so gibt *a*) das Rechteck (vergl. Fussn. 77), welches die im Prozess verbrauchte Wärme, *b*) das bekannte im Allgemeinen krummlinige Viereck, welches im Indikatordiagramm die Arbeit vorstellt ⁶⁷⁸⁾.

Im Allgemeinen kann man sich auf der U, S, V -Fläche leicht orientieren über den Lauf von irgend einer der obigen 8 Linien $\alpha = \text{konst.}$ in einem aus zwei andern $\beta = \text{konst.}, \gamma = \text{konst.}$ gebildeten rechtwinkligen Diagramm.

b) Weiter ist auch aus Nr. 58 zu ersehen, wie man durch Deformation der Energiefläche die \mathfrak{F}_{VT} -, \mathfrak{F}_{Sp} -, \mathfrak{F}_{pT} -Flächen erhalten kann. Für die \mathfrak{F}_{VT} -Fläche ist dies sehr einfach. Ähnlich erhält man die \mathfrak{F}_{pT} - aus der \mathfrak{F}_{Sp} -Fläche. Da im Fluidgebiet im Allgemeinen zu demselben Druck drei Volumina gehören und die \mathfrak{F}_{pT} - und \mathfrak{F}_{Sp} -Flächen (vergl. Fig. 27) dreiblättrig sind, ist die Deformation der U - oder der \mathfrak{F}_{VT} -Fläche in eine der \mathfrak{F}_{pT} - oder \mathfrak{F}_{Sp} -Flächen eine sehr komplizierte. Einfacher ist die Beziehung durch homographische Transformation der Polarreziproken in Bezug auf eine Kugel von \mathfrak{F}_{pT} zu U , und von \mathfrak{F}_{Sp} zu \mathfrak{F}_{VT} , sodass einem Punkt in dem einen Gebilde eine Ebene in dem andren entspricht, einer zweifachen Berührungsebene ein Doppelpunkt, einer zweifachen Tangente wieder eine zweifache Tangente (vergl. Nr. 14c), wie aus den Fig. 23, 24, 25, 26 in Nr. 58 einleuchtet ⁶⁷⁹⁾.

677) Es sind dies nach Fussn. 71 die Linien $T = \text{konst.}$ u. s. w.

678) Für das dritte für die Technik wichtige ebene, das *Mollier*'sche \mathfrak{F}_{Sp}, S -Diagramm vergl. Enc. V 5, Art. *Schröter*, Nr. 6. Dieses Diagramm wird auch schiefwinklig genommen, um übersichtlich zu sein, *R. Mollier*, Fussn. 670.

679) *Brunhes*, Einleitung zu *Gibbs* [d], p. 12. Nach *G. H. Bryan*, Thermodynamics, Leipzig 1907, p. 95, bekommt man aus der U, S, V -Fläche die \mathfrak{F}_{VT}, V, T -,

Fig. 27, auch den Berührungspunkten der T entsprechend auf der U, V -Ebene geneigten Ebene mit der Isotherme T als Raumkurve (Nr. 59a), und weiter den Berührungspunkten a' und b' der an die Isotherme im \mathfrak{F}_{vT}, V -Diagramm (vergl. Fig. 28) gezogenen Doppeltangente. \mathfrak{F}_{vT} ist nämlich eine *Gibbs'sche* Tangentialkurve (Nr. 14). Es folgt aus Fig. 28 und der Integralformel (105) sogleich

$$\mathfrak{F}_{vT\text{liq}} - \mathfrak{F}_{vT\text{vap}} = \int_{v_{\text{vap}}}^{v_{\text{liq}}} - \frac{p}{T = \text{konst.}} dv = p_{\text{koex}} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}). \quad (106)$$

Es ist diese Gl. ein besonderer Fall der Gl. (3). Dieselbe stellt das schon Nr. 17b behandelte *Maxwell'sche* Kriterium vor.

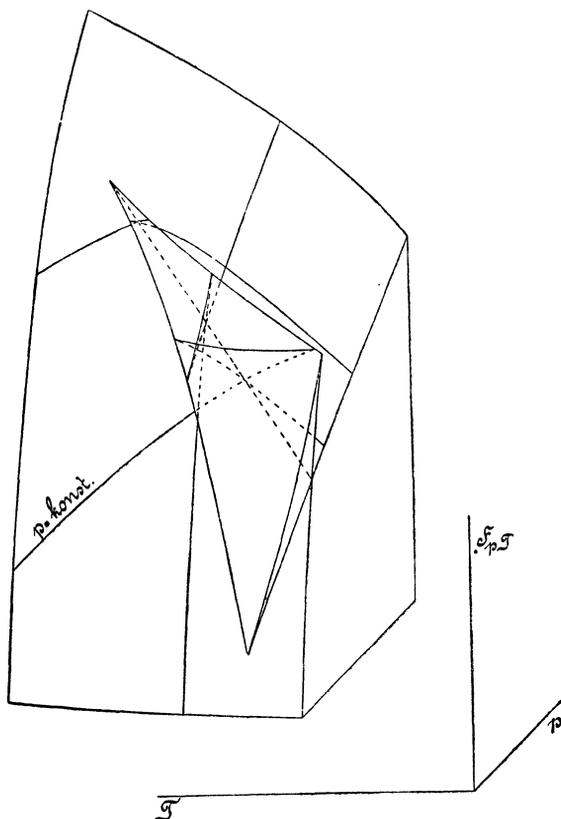


Fig. 29.

Setzt man in der Gl. (2) und in Fig. 3 $\alpha = s$, $\beta = v$, so kommt

$$s_{\text{vap}} - s_{\text{liq}} = \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}) \text{ oder } \lambda = T \frac{dp_{\text{koex}}}{dT} (v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}), \quad (107)$$

die *Clapeyron-Clausius*'sche Gleichung ⁶⁸¹⁾ für die gesättigte Liquid-Gaskoexistenz.

Wir betrachten jetzt noch die graphische Darstellung dieser Koexistenz mit Hülfe des thermodynamischen Potentials (Abschnittes \mathfrak{F}_{pT} Fig. 22). Nach Nr. 14c, wo $\mathfrak{F} = \mathfrak{F}_{sv}$, $\alpha = s$, $\beta = v$, also $\mathfrak{F}^{(III)} = \mathfrak{F}_{pT}$ zu setzen, werden die Isothermen im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm für die koexistirenden Phasen einen Doppelpunkt (Fig. 25 und 28) aufweisen. Ebenso steht es mit den Isobaren im \mathfrak{F}_{pT} , T -Diagramm. Die \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche wird mit den Isobaren in Fig. 29 (vergl. Fussn. 133) dargestellt ⁶⁸²⁾ ⁶⁸³⁾. gr in Fig. 28 gibt die Grenzlinie; zu dieser ist das heterogene Gebiet im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm zusammengefallen (Nr. 8e); sie endet da im kritischen Punkt k , die Projektion der Grenzlinie auf der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche auf die p , T -Ebene gibt die *Dampfspannungslinie im p , T -Diagramme* ⁶⁸⁴⁾ (vergl. Fig. 17). Figur 28 ⁶⁸⁵⁾ ⁶⁸⁶⁾ ⁶⁸⁷⁾ erläutert die Bildung von Gl. (106), und den Zusammenhang des \mathfrak{F}_{pT} , p und des \mathfrak{F}_{vT} , V -Diagrammes, sowie deren Beziehung zum Gleichgewicht zweier Phasen ⁶⁸⁸⁾.

62. Die thermodynamische Ähnlichkeit verschiedener Stoffe. Anwendung auf die Verflüssigung des Wasserstoffs und des Heliums.

a) Bei den in Nr. 31 angestellten Betrachtungen über die mechanische

681) Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (138) und Fussn. 31.

682) Diese Fläche wurde schon gezeichnet von *P. Duhem*, Trav. et Mém. des Fac. de Lille 1 (1891), 5ième mémoire, p. 82.

683) Fig. 28 und Fig. 29 unterscheiden sich dadurch, dass in letzterer im kritischen Punkt k $s = 0$ angenommen ist (vergl. Fussn. 675), in der ersteren behufs der Deutlichkeit der Zeichnung für das dargestellte Gebiet überall $s > 0$.

684) Vergl. das p , T -Diagramm der Isopyknen (Nr. 42); bei der Durchschneidung einer v -Linie mit der Grenz(Dampfspannungs)linie liest man die zu v als v_{vap} oder v_{liq} gehörende T_{koex} und p_{koex} ab.

685) Der kritische Punkt ist ein Punkt der Flecnodale, nicht aber der Spinodale, auf der \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche, und also kein Faltenpunkt (Nr. 12) für diese Fläche, die nicht eine Tangentialfläche, sondern eine aus Tangentialkurven (Nr. 14) gebaute Fläche ist.

686) Die Punkte c und e sind Rückkehrpunkte im \mathfrak{F}_{pT} , p -Diagramm.

687) Der kritische Punkt auf der \mathfrak{F}_{pT} , p , T -Fläche hat sehr eigentümliche Eigenschaften. Vergl. Enc. III D 1, 2, Art. von *Mangoldt*, p. 41.

688) *stab* ist die Stabilitätslinie, entsprechend *spin* von Fig. 27. Die Betrachtungen von *Tumlirz*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 114 (1905), p. 167, vergl. Fussn. 548, über die Stabilität der Phase für adiabatische u. s. w. Zustandsänderungen, sind unvollständig, weil nicht auf alle Änderungen, die innerhalb einer Phase, der keine Wärme zu- bzw. abgeführt wird, möglich sind, Rücksicht genommen wird.

Ähnlichkeit haben wir schon Moleküle in's Auge gefasst, in deren Innerm mechanische Vorgänge stattfinden ²⁹⁵). Für die thermische Zustandsgleichung kommen diejenigen, welche die Ansammlung von Energie im Molekül bei steigender Temperatur nach Maassgabe der κ_A bestimmenden Freiheitsgrade betreffen, nur indirekt in Betracht, in so weit mit denselben nur die, gegen die durch Unterschiede in κ_A bedingten kleinen Abweichungen verschiedener normaler Stoffe vom Korrespondenzgesetze (vergl. Nr. 43 und Nr. 38, sowie Nr. 57) zusammenhängen (vergl. für diese Nr. 65). Sehen wir von letzteren ab, so ist also die Wärmetönung bei korrespondirenden isothermischen Prozessen eine korrespondirende, obgleich die gedachten und relativ bedeutenden Vorgänge im Molekül dies nicht sind. Anders ist es bei Prozessen mit sich ändernder Temperatur. Den Vorgängen im Molekül bei dieser Änderung entspricht bei korrespondirenden Änderungen eine Wärmemenge, welche im Allgemeinen nicht korrespondirend ist. Nur in dem Fall, dass das Verhältnis der gesammten Energiezunahme des Moleküls zu derjenigen der fortschreitenden Bewegung, also κ_A , für die zu vergleichenden Stoffe denselben Wert hat, werden alle korrespondirend eingeleiteten und unter korrespondirenden äusseren Bedingungen fortgesetzten, kurz *korrespondirend geleiteten*, thermodynamischen Prozesse korrespondirend verlaufen. So z. B. die korrespondirend geleiteten adiabatischen. *Normale Stoffe mit demselben κ_A* (weniger streng: derselben Anzahl von Freiheitsgraden im Molekül) sind ⁶⁸⁹) *nicht nur thermisch sondern auch thermodynamisch ähnlich*, d. h. korrespondirenden Wegen auf der p, V, T -Fläche entsprechen gleiche Entropieänderungen (Dimension nach $[L Z M]$ Null, wenn die Temperatur als lebendige Kraft gemessen wird) und korrespondirende Änderungen der Energie ⁶⁹⁰). Auf den reduzierten Energieflächen bilden sich korrespondirend geleitete Prozesse durch dieselben Linien ab.

Da der *Joule-Kelvin*-Effekt (Nr. 64c, 90) bei kleinen Drucken (Nr. 90c) bei gewöhnlicher Temperatur für H_2 positiv, für andere zweiatomige Gase negativ ist, folgt ⁶⁸⁹) aus diesem Satz bei jenen Drucken ein

689) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 (wie schon in Nr. 20c erwähnt und in Fussn. 207 zitiert).

690) Auch abgeleitet von *G. Darzens*, Paris C. R. 123 (1896), p. 940, vergl. Fussn. 256.

Inversionspunkt ⁶⁹¹⁾ dieses Effektes für diese letzteren sowie auch für H_2 ⁶⁹²⁾.

b) Es ergibt sich ⁶⁸⁹⁾ weiter, dass man nach diesem Satz die Anwendbarkeit von Apparaten für die Verflüssigung eines schwer zu verflüssigenden Gases angenähert studieren kann mit leichter zu handhabenden Gasen. Man hat dazu den Apparat zusammen mit dem speisenden Gas, d. h. zusammen mit dem eingeführten System von Molekülen, als ein einziges dem Ähnlichkeitssatz unterliegendes System aufzufassen, welches man mit einem andern korrespondierenden vergleicht ⁶⁹³⁾. Wenn es z. B. gelingen soll, mit einem Apparat flüssigen Wasserstoff zu sammeln, so muss in einem korrespondierenden Apparat ⁶⁹⁴⁾ in einer korrespondierenden Zeit eine korrespondierende Menge von flüssigem Stickstoff sich sammeln, wenn man in den Apparat bei korrespondirender Temperatur eine korrespondierende Menge von diesem Gase unter korrespondirendem Druck einführt.

Vorversuche dieser Art waren es, die bei der Einrichtung des Wasserstoffzyklus (Nr. 20c) von *Kamerlingh Onnes* gemacht wurden. Auch *Dewar* (Nr. 20c) war bei seinen Versuchen, die zuerst zur Verflüssigung des Wasserstoffs führten, in dieser Richtung von dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz inspiriert ⁶⁹⁵⁾.

Bei der Verflüssigung des Heliums (Nr. 20d) wurde wiederum nach dem soeben entwickelten Satz verfahren, indem als Ausgangspunkt für

691) Der in dieser Weise vorhergesagte Punkt war schon zu finden in den *van der Waals*'schen Formeln [a] p. 123. Vergl. auch die spätere Arbeit Fussn. 705.

692) Eine Abkühlung für H_2 , aber bei Expansion von 110 Atm ins Vakuum, wurde zuerst von *Olszewski* beobachtet, *Krakau Anzeiger*, 1901, p. 453, *Ann. d. Phys.* (4) 7 (1902), p. 818. Vergl. Nr. 90a für die Frage, ob diese Versuche sich tatsächlich auf den *Joule-Kelvin*-Prozess beziehen.

693) Unter dem Ähnlichkeitssatz fallen auch die sehr komplizierten turbulenten Bewegungen, die, wie z. B. bei dem Wärmeaustausch in einer *Hampson*spirale (Nr. 20c), für das Ergebnis sehr wichtig sein können. Man wird in anderer Hinsicht aber die Betrachtungen gewöhnlich durch geeignete Annahmen vereinfachen. So wird man z. B. bei einer kupfernen Regeneratorspirale die Leitung der Wand in der Länge = 0, in der seitlichen Richtung = ∞ setzen.

694) Von korrespondierenden Dimensionen mit korrespondirender Wärmeleitung und weiter adiabatisch geschützt.

Bei den weiter im Text genannten Versuchen wurde der Stickstoff dem Sauerstoff vorgezogen wegen der mit letzterem bei Kompression auf 200 Atm bei Anwesenheit von Oel in den Pumpen zu befürchtenden Explosionen.

695) Vergl. *J. Dewar*, *Paris C. R.* 126 (1898), p. 1408, *Abstract opening address B. A.* 1902, p. 27.

die Einrichtung des Heliumzyklus die Erfahrungen mit dem eben erwähnten Wasserstoffzyklus dienten. Aus denselben war zu schliessen, dass es genügen würde, mit der Vorkühlung des Gases bis in die Nähe seines *Boyle*-Punktes (Nr. 76*b*), ungefähr das dreifache seiner kritischen Temperatur, zu gehen, um noch Flüssigkeit zu bekommen. Zwar bezogen diese Erfahrungen sich auf ein zweiatomiges Gas, da aber ein einatomiges, wenn kein anderer Unterschied als der von κ_A zwischen beiden besteht, leichter verflüssigt wird als ein zweiatomiges, war die einfache Übertragung auf das Helium, als wäre es zweiatomig, zum Vorteil des Versuchs. Für die Feststellung der Ähnlichkeitskoeffizienten (Nr. 38) dienten (vergl. Nr. 20*d*) Vergleichen von Isothermen von H_2 und He (Nr. 38), insbesondere die Bestimmung des vorhin genannten *Boyle*-Punktes, dessen Temperatur nach dem *van der Waals*'schen Korrespondenzgesetz der kritischen proportional ist, und welcher sich als mit Hilfe von ins Vakuum verdampfendem flüssigem Wasserstoff erreichbar herausstellt.

63. Die reduzierten Energieflächen für normale Stoffe. Bau des Flüssigkeitskammes der Energiefläche⁶⁹⁶). *a*) Während, abgesehen von den Deviationsfunktionen (Nr. 38), für sämtliche normalen Stoffe die gleiche reduzierte thermische Zustandsgleichung gilt, ordnen dieselben sich in Bezug auf die Fundamentalgleichungen in verschiedene Gruppen, von denen jede durch einen eigenen Wert von κ_A charakterisiert ist. Jede Gruppe hat dann, abgesehen von den Deviationsfunktionen und von den Änderungen von κ_A mit der Temperatur, eigene Fundamentalgleichungen und eigene Fundamentalflächen, deren Bau mit dem entsprechenden der andern Gruppen in einfacher Weise zusammenhängt. Die Energieflächen für die durch verschiedene Werte von κ_A charakterisierten Gruppen zeigen neben diesem Zusammenhang recht auffallend die Unterschiede der Fundamentalflächen für verschiedene Gruppen, in welchen sich das verschiedene thermodynamische Verhalten derselben ausspricht.

b) Setzen wir (vergl. Nr. 58*a*) für die verschiedenen Stoffe zur Vereinfachung $dx_A/dT = 0$ und entsprechend Gl. (51) auch noch $p = p_s t + p_e$, wo p_s und p_e die reduzierten P_s und P_e von Nr. 42 sind, zählen wir die Energie und Entropie vom kritischen Punkte als

696) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66 (1900).

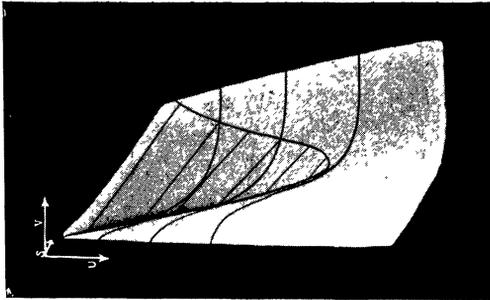


Fig. 33.

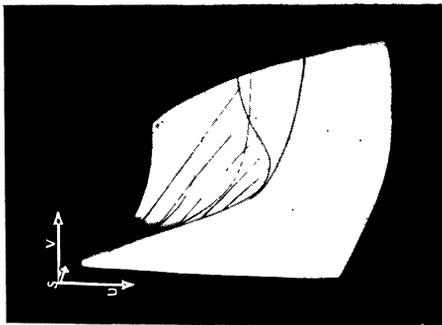


Fig. 32.

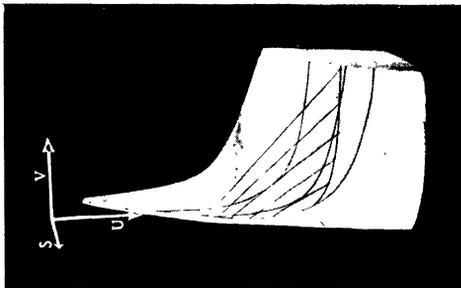


Fig. 31.

Nullpunkt (Nr. 53) ab⁶⁹⁷), während nach Nr. 26 $u = u(p_k v_k)^{-1}$ die reduzierte Energie, und $s = T_k s(p_k v_k)^{-1} = K_4 sR^{-1}$ (also für verschiedene korrespondirende Stoffe in gleich verkleinertem Maassstab) die reduzierte Entropie darstellt, so erhalten wir die reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für verschiedene Stoffe, indem wir entsprechend

$$u = u_1 + u_2 \text{ und } s = s_1 + s_2 \quad (108)$$

die für alle gleiche *Isothermen-Raumkurve*

$$u_1 = - \int_1^v \mathfrak{p}_e dv, \quad s_1 = \int_1^v \mathfrak{p}_s dv \quad (109)$$

an der von x_A bestimmten logarithmischen *Leitlinie*

$$u_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} (t - 1), \quad s_2 = \frac{K_4}{x_A - 1} \ln t \quad (110)$$

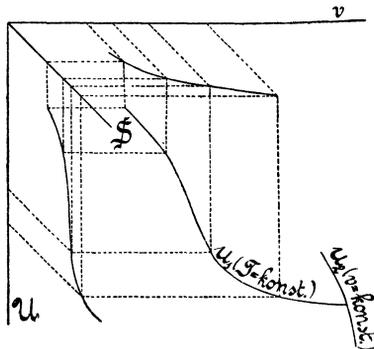


Fig. 30.

verschieben. Fig. 30 zeigt schematisch diese Konstruktion. In Tafel II Fig. 31, 32 und 33 sind die Flächen⁶⁹⁸) abgebildet, welche man erhält, wenn man für \mathfrak{p} die spezielle *van der Waals'sche* Form Gl. (18) nimmt, also

$$u_1 = 3 - \frac{3}{v}, \quad s_1 = K_4 \ln \frac{3v - 1}{2}, \quad K_4 = \frac{8}{3} \quad (111)$$

697) Entsprechend der Bemerkung von *H. A. Lorentz*, siehe *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 23 (1896), p. 6 Fussn. 1. Allgemeiner könnte man von irgend welchen korrespondirenden Nullpunkten abzählen. Vergl. Fussn. 675.

Die Entropie, von einem korrespondirenden Nullpunkt aus gerechnet, hat als nach [LMZ] nicht dimensionirte Grösse (vergl. Nr. 62) für korrespondirende Zustände bei verschiedenen einander thermodynamisch ähnlichen (Nr. 62) Stoffen gleichen Wert.

698) Dargestellt ist der Teil in der Nähe des kritischen Zustandes. Auf den Flächen sind gezeichnet: in Fig. 31 die reduzierten Isothermen für $t=1$, $t=0,8$ und $t=0,5$, in Fig. 32 und 33 dieselben für $t=1$, $t=0,9$ und $t=0,8$.

setzt (vergl. Nr. 26), und zwar bezieht sich Fig. 31 auf Stoffe mit $\kappa_A = 1,66$, Fig. 32 auf solche mit $\kappa_A = 1,20$, Fig. 33 auf solche mit $\kappa_A = 1,06$.

c) Das Flüssigkeitsgebiet tritt, wie aus den Figuren deutlich, als ein Kamm auf der Fläche hervor. Dies trägt viel dazu bei, die *Gibbs'sche* Fläche zur anschaulichen und zusammenfassenden Darstellung sämtlicher

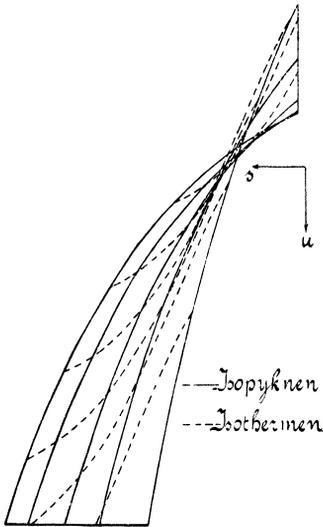


Fig. 34.

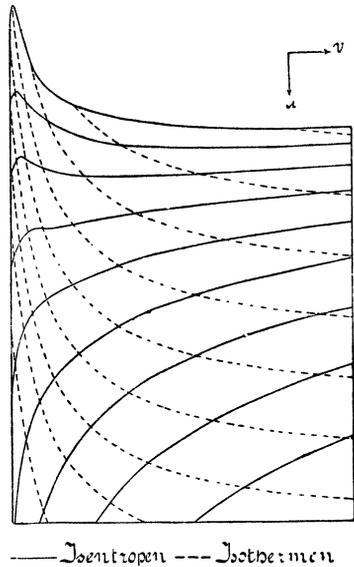


Fig. 35.

thermischen und kalorischen Eigenschaften des Fluidzustandes, sowie der Beziehung desselben zu dem festen Zustand besonders geeignet zu machen. (Vergl. weiter folgende Nr. α).

Der Flüssigkeitskamm wird bei niedrigen Temperaturen sehr scharf; dies entspricht (vergl. Nr. 58b) der starken Druckänderung, welche schon eine kleine Zusammendrückung der Flüssigkeit erfordert. In Fig. 32 und 33 Tafel II sieht man die Isothermen, welche sich (vergl. Fig. 34 mit Fig. 32) nach b bei der Verschiebung an der Leitlinie zu dem Kamm aneinander reihen, über den $\frac{v}{v_0}$ Kamm laufen. Fig. 34, 35 und 36 erläutern den Bau der Fläche (für

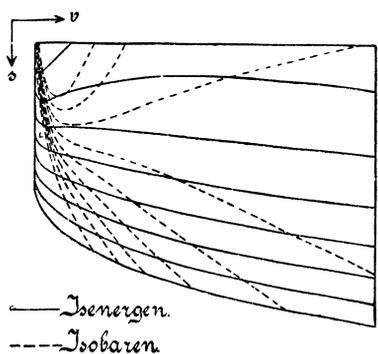


Fig. 36.

$\kappa_A = 1,41$) näher durch die Isopyknen und Isothermen im s, u -, die Isentropen und Isothermen ⁶⁹⁹) im u, v - (Fussn. 511), und die Isenergen und Isobaren im s, v -Diagramm; die Konnodalen behandeln wir in folgender Nummer.

64. Die Konnodale auf der Energiefläche. *a*) Durch das charakteristische Hervortreten des Flüssigkeitskammes sind die *Gibbs'schen* Flächen bei ihrer theoretischen Bedeutung wie gemacht für die graphische Behandlung verschiedener Prozesse, welche aus dem Gas- oder dem Dampfzustand in den flüssigen führen, z. B. der Erscheinungen, welche von dem Vorzeichen der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes (*b*) abhängen, und des isenthalpischen Prozesses (*c*), wenn dieser zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt. Die besondere Gestalt dieser Flächen für verschiedene Werte von κ_A kommt dabei am schärfsten zum Ausdruck in der Konnodale.

Der Konstruktion der Konnodale auf der *Gibbs'schen* Fläche mittels einer rollenden Glasplatte (graphische Methode mittels des Modells, Nr. 8*f*) ist, weil direkt an einer Isotherme auszuführen ⁷⁰⁰), eine graphische Methode in der Ebene (Nr. 8*f*) vorzuziehen. *Kamerlingh Onnes* ⁶⁹⁶) benutzte dazu das \mathfrak{F}_{VT} , V -Diagramm (Fig. 28) ⁷⁰¹), und fand dabei als Folgen (vergl. aber Nr. 83*c*) der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w : die *van der Waals'sche* Dampfspannungsformel (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 83 und 84), das Gesetz der geraden Mittellinie (Nr. 22*b*, vergl. weiter Nr. 85) und für v_{vap}^{-1} als Funktion von t eine Parabel (vergl. weiter Nr. 86). In Fig. 37 sind die so erhaltenen v -Werte auf der kritischen Isotherme (---) durch die entsprechenden t angegeben. Man hat, um die in Gl. (108) und (109) angedeutete Konstruktion auszuführen, die Punkte dann nur noch dem Werte von s_2 entsprechend an ihre Stelle zu schieben, um die Konnodalen für die verschiedenen κ_A zu erhalten.

699) Experimentell für Wasser dargestellt von *C. Dieterici*, Verh. d. D. physik. Ges. 6 (1904), p. 228, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 907. Vergl. auch *A. Schükarew*, ZS. physik. Chem. 55 (1906), p. 99.

700) Für mehrkomponentige Stoffe vergl. aber Nr. 66*a*.

701) Es wurde dabei nach einer, auch bei andren derartigen Konstruktionen zu verwendenden Methode sukzessiver Annäherungen verfahren (siehe die zitierte Arbeit).

die Temperaturen der Umkehrpunkte von γ_{vap} für verschiedene κ_A , berechnet nach den Gl. (110) und (111) ⁷⁰⁴). Die Diskussion siehe Nr. 88.

c) Unter den Prozessen, welche aus dem Dampf- oder Gaszustand in den Flüssigkeitszustand führen, ist der isenthalpische Prozess, wenn

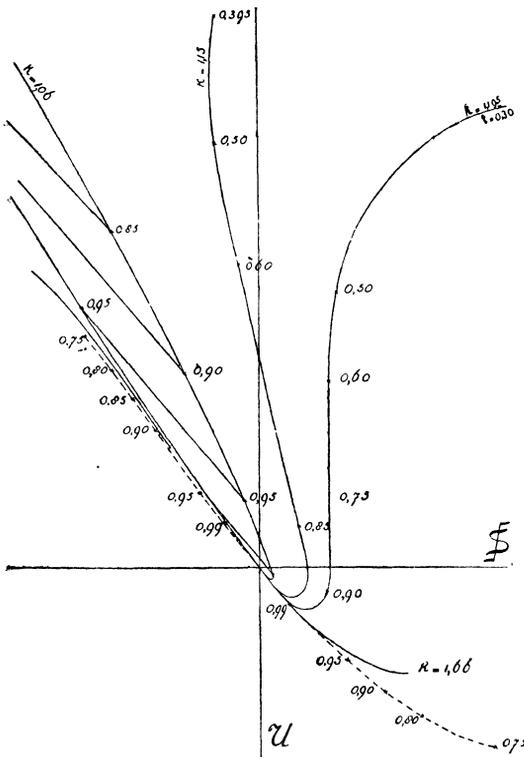


Fig. 38.

derselbe zur teilweisen Verflüssigung eines über seinem kritischen Punkt sich befindenden komprimierten Gases führt, besonders wichtig. Für die Konstruktion der Isenthalpen (Nr. 53b) ist das u, v -Diagramm geeignet, dieselben ergeben sich als Ort der Berührungspunkte der Isentropen mit Tangenten aus einem Punkt der Achse $v = 0$. Fig. 39 zeigt die Isenthalpen aus Fig. 35 abgeleitet, zusammen mit den Isobaren und der Konnodale. Auf dieser Figur ist also der *Joule-Kelvin-Effekt* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23, vergl. weiter diesen Art. Nr. 90) zu verfolgen. Es gehört hierzu das Isothermennetz, welches man Fig. 35 entnehmen und Fig. 39 überlagern kann. Die Isenthalpen im p, T -Diagramm wären hieraus durch Transformation des krummlinigen Netzes der p, T -Kurven in ein gradliniges und rechteckiges zu erhalten.

für die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w und $\gamma_{vA} = \text{konst.}$ also bei der reduzierten Temperatur des Scheitels der Kurve der Umkehrpunkte *v. d. W.* in Fig. 78, $t = 0,72$ (vergl. Nr. 88).

704) *H. Kamerlingh Onnes*, Fussn. 696. *J. P. Dalton*, *Phil. Mag.* (6) 13 (1907), p. 536. Die Angabe *van der Waals* [d] p. 70, dass nur Umkehrpunkte für $\kappa < 19/17$ vorkommen, sowie die Fig. 22 ebenda, sind nicht in Übereinstimmung mit der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w und $\kappa_A = \text{konst.}$

Auf die Gasverflüssigung bezieht sich der Fall, dass die Isenthalpen mit der Konnodale zum Schnitt kommen.

Wenn man, wie soeben angedeutet, die Isothermen von Fig. 35

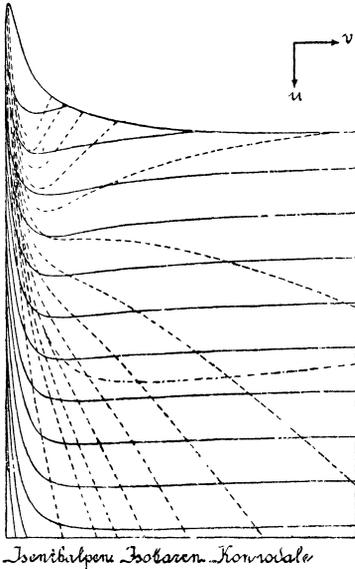


Fig. 39.

über die Isenthalpen von Fig. 39 legt, so zeigt sich, dass unter gewissen Umständen durch eine isenthalpische Ausdehnung eine Temperaturerhöhung, in andern Fällen eine Temperaturerniedrigung erfolgt. Nach *van der Waals* ⁷⁰⁵) ist das Gebiet, in dem eine unendlich kleine isenthalpische Druckerniedrigung eine entsprechende Abkühlung gibt, im p, T -Diagramm nach höheren p begrenzt durch die *Kurve der Inversionspunkte des Joule-Kelvin-Effektes für unendlich kleine Druckunterschiede*, abgekürzt die *Kurve der differentiellen Inversionspunkte* ⁷⁰⁶). Ebenso ist das Gebiet, in dem eine isenthalpische Expansion bis ins Vakuum

Abkühlung gibt, begrenzt durch die *Kurve der Inversionsdrucke für Expansion ins Vakuum* ^{692) 707}). Vergl. weiter Nr. 90.

705) *J. D. van der Waals* [e] Jan. 1900.

706) Dieselbe schneidet nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w , die t -Achse ($p = 0$) bei $t = 27/4$, was die höchste Inversionstemperatur ist. Bei niedrigen t endet sie von der Flüssigkeitsseite aus in der Dampfspannungslinie (vergl. Fussn. 707). Ein experimenteller Hinweis auf die Existenz der Kurve der differentiellen Inversionspunkte (wobei aber zu beachten ist, dass die Expansion durch einen Reduzirhahn nur unter speziellen Bedingungen den *Joule-Kelvin*-Effekt richtig liefert, vergl. Nr. 90a und Fussn. 1107) als Ort der für die Abkühlung günstigsten Anfangsdrucke, *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 108 (1908), p. 18. Vergl. *J. E. Lilienfeld*, ZS. f. kompr. u. fl. Gase 13 (1911), p. 189. Vergl. auch *E. Vogel*, Diss. München (Berlin) 1910, p. 50 und *C. Linde*, ZS. f. d. ges. Kälteindustrie 18 (1911), p. 136.

707) Diese beiden Kurven wurden nach der *van der Waals*'schen Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w, R_w gezeichnet [die erste auch schon von *A. W. Porter*, Phil. Mag. (6) 11 (1906), p. 554] von *J. D. Hamilton Dickson*, Phil. Mag. (6) 15 (1908), p. 126. Entgegen p. 139 von demselben ist zu bemerken, dass die von ihm gezeichneten Kurven nicht, wie tatsächlich die von *A. Witkowski*, Cracovie Bull. Acad. d. Sc. Juli 1898, p. 282, und die auf Grund der *van der Waals*'schen

65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen. Bis jetzt haben wir (Fig. 31—39) nur durch Annahme der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung nach Nr. 58a schematisirte Figuren betrachtet. Die der Wirklichkeit entsprechenden reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für normale Stoffe im Fluidgebiet, welche mit Hülfe der reduzierten speziellen empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 36) und mit dem experimentellen γ_{vA} nach Nr. 55 und 56 konstruirt werden, unterscheiden sich, vergl. Nr. 63, 1. durch Differenzen der Leitkurve, die nicht nur mit dem Wert (wie in Nr. 63 allein berücksichtigt wurde), sondern auch mit der Änderung von κ_A mit der Temperatur zusammenhangen, 2. durch Differenzen der, jetzt als sich mit der Temperatur kontinuierlich ändernd aufzufassenden, beschreibenden Kurve, die mit den Deviationsfunktionen (Nr. 38) zusammenhangen und bei den verschiedenen Stoffen für jede Temperatur im Allgemeinen etwas verschieden sind.

Die von *van der Waals* auf Grund der Kompressibilität des Moleküls (Nr. 43b) gebrachte Verbindung zwischen κ_A und Eigentümlichkeiten der thermischen Zustandsgleichung (vergl. auch Nr. 57c) wird also hier einen Zusammenhang zwischen den unter 1. und 2. genannten Differenzen bedingen, die besonders im Lichte der *Einstein-Nernst'schen* Untersuchungen (vergl. Nr. 43d und 57f) wichtig geworden ist.

Man kann eine Darstellung der unter 2. genannten, also nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängigen Differenzen für sich, bekommen, indem man die jetzt mit der Temperatur sich etwas verändernden Isothermen im u_1, s_1, v -Diagramm (Nr. 63b) von einer für alle Stoffe fest angenommenen reduzierten Leitlinie aus darstellt. Es sind dann diese Flächen besonders geeignet, die aus den Deviationsfunktionen (Nr. 38) hervorgehenden Abweichungen von der Korrespondenz (Abschnitt **VIB**) der Dampfspannungen, Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichten, des *Cailletet-* und *Mathias'schen* Durchmessers, der Verdampfungswärmen, sowie der isothermen Unterschiede in den spezifischen Wärmen zusammenzufassen und in dem Formunterschied der in dieser Weise erhaltenen Konnodalen sehr deutlich zur Anschauung zu bringen. Der Nr. 34c behandelte Einfluss der kritischen Temperatur auf das Verhalten zum Korrespondenzgesetz würde hier dadurch zum Ausdruck

Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w und R_w und $\gamma_{vA} = \text{konst. von } A$. *Fliegner*, Zürich Vierteljahrsschr. naturf. Ges. 55 (1910), p. 203, gezeichneten, Isenthalpen darstellen.

kommen, dass die Flächen und ihre Konnodalen eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation aufweisen.

Statt dieser reduzierten Flächen und dieser reduzierten Konnodalen kann man auch die Flächen selbst in einer Flächenschaar und die Konnodalen selbst mit (behufs Angabe der Temperaturen) den Leitlinien, welche für jeden Stoff der angenommenen gemeinsamen reduzierten entsprechen, in einer Konnodalenschaar darstellen. Dieselben zeigen dann, abgesehen von den den Werten von p_k und T_k entsprechenden Dilatationen, ebenfalls eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation.

b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche* ψ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische²⁴²) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche (weiter abgekürzt zu ψ -Fläche) hervorgehoben hat, sind diese graphischen Methoden mittels des Modells (Nr. 8f) für die Behandlung der mehrkomponentigen Stoffe von besonderer Wichtigkeit geworden. In der Tat sind die *Gibbs'schen* Tangentialflächen (Nr. 10) besonders geeignet, für die mehrkomponentigen Stoffe das Kontinuitätsprinzip zum Ausdruck zu bringen, indem sie die manchmal verwickelten Verhältnisse besonders klar vor Augen führen (vergl. Nr. 6b). Für die zahlenmäßige Ableitung der Koexistenzbedingungen aus der Zustandsgleichung ist sogar das realisierte Modell ein im Allgemeinen fast unumgängliches Hilfsmittel⁷⁰⁸) (für einkomponentige Stoffe reichen Konstruktionen an ebenen Kurven aus, vergl. Nr. 64a). Und weil die Koexistenzbedingungen für die Prüfung der Zustandsgleichung ein sehr scharfes Kriterium geben, werden die Flächendarstellungen für die Kenntnis derselben, und besonders für Aufklärung über die Bedeutung von a_{wab} und b_{wab} (Nr. 25 und Fussn. 246) mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

b) Von den Tangentialflächen für zweikomponentige Stoffe⁹⁸) kommt vor allen die *van der Waals'sche* ψ -Fläche in Betracht⁷⁰⁹), deren

708) Für graphische Methoden in der Ebene vergl. Nr. 67c. Die zu ihrer Anwendung nötigen Kurven verlangen aber, wenn nicht vom Modell abgeleitet, verwickelte Rechnungen.

709) Weil sie als Projektion das für die Beurteilung der koexistierenden Phasen wichtige v , x -Diagramm liefert.