

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_0373

LOG Titel: 15. Untersuchungen über die Eigenschaften von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten vor Andrews und van der Waals

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

der Berührungsebene (für bestimmte $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$, bzw. $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$) an der \mathfrak{F} , α , β -Fläche auf der \mathfrak{F} -Achse, so sind die $\partial\mathfrak{F}/\partial\alpha$ -Linien ⁷¹⁾ im $\mathfrak{F}^{(III)}$, $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Diagramm und die $\partial\mathfrak{F}/\partial\beta$ -Linien ⁷¹⁾ 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 ¹³³⁾.

II. Thermische Zustandsgleichung für den fluiden Zustand ¹³⁴⁾.

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* ¹³⁵⁾ und *Charles* ¹³⁶⁾

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

genannten idealen Gasgesetze ¹³⁷⁾ aufgestellt waren, ein grundsätzlicher schien. Dieser Gegensatz ist mehr und mehr verwischt durch drei Gruppen hauptsächlich in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts gesammelter experimenteller Ergebnisse.

Zunächst durch die Versuche über die Eigenschaften der Flüssigkeiten, welche unter höherem Druck als dem atmosphärischen zum Sieden gebracht werden. Diese fanden einen vorläufigen Abschluss, als *Cagniard de la Tour* ¹³⁸⁾ den nach ihm benannten *Cagniard de la Tour'schen Zustand* kennen lehrte, bei dem die Dichte der stark erhitzten Flüssigkeit (z. B. Äthyläther) bis zu der des gesättigten aber jedenfalls noch gasförmig zu nennenden Dampfes abnimmt und ihr Ausdehnungskoeffizient und ihre Kompressibilität sogar grösser als die eines gewöhnlichen Gases werden.

Weiter durch das *Verflüssigen mittels Druck* von Stoffen, die man vorher nur als Gase kannte, so zuerst des Ammoniaks durch *van Marum* ¹³⁹⁾, dann des Chlors unter dem eigenen Entwicklungsdruck im geschlossenen Gefäss durch *Faraday* ¹⁴⁰⁾ und der Kohlensäure in grossen Mengen nach demselben Prozess durch *Thilorier* ¹⁴¹⁾, dann wieder in der zweiten *Faraday'schen* Versuchsreihe ¹⁴²⁾ das *Verflüssigen durch Abkühlung* mittels der nunmehr zur Verfügung stehenden festen Kohlensäure von fast allen damals zugänglichen Gasen, sodass nur noch H_2 , N_2 , O_2 , CO , NO , CH_4 (und Luft) als „permanent“ im Gegensatz zu jenen „koerzibelen“ Gasen sich den vereinten Angriffen von Druck und damals erreichbarer Abkühlung entziehen konnten. Insbesondere war dabei die Beobachtung wichtig, dass verflüssigte Gase unter Umständen grosse Ausdehnbarkeit ¹⁴³⁾ und Kompressibilität ¹⁴³⁾ sowie den *Cagniard de la Tour'schen* Zustand zeigten ¹⁴⁴⁾.

Ann. de chim. l. c. p. 157 hatte *Charles* schon 15 Jahre früher dieses Gesetz gefunden, aber es nie veröffentlicht.

137) Siehe Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22.

138) *Cagniard de la Tour*. Ann. chim. phys. 21 (1822), p. 127 u. 178.

139) *M. van Marum*. Description de quelques appareils chimiques nouveaux ou perfectionnés de la Fondation Teylerienne et des expériences faites avec ces appareils. Haarlem, 1798; Gilb. Ann. Phys. 1 (1799), p. 145.

140) *M. Faraday*. London Phil. Trans. 1823, p. 160 u. 189.

141) *Thilorier*. Ann. chim. phys. 60 (1835), p. 427 u. 432.

142) *M. Faraday*. London Phil. Trans. 1845, p. 155. Für die Vorgeschichte dieser Methode vergl. weiter z. B. *W. L. Hardin*, Liquefaction of Gases, Newyork 1899.

143) *J. Natterer*. Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351.

144) Am auffallendsten wird dieser Zustand in jenen an beiden Seiten zugeschmol-

Die dritte Gruppe der oben genannten Ergebnisse betrifft die Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz. Insbesondere zeigten die Versuche *Natterer's*¹⁴⁵⁾, dass unter einem Druck von 3600 Atm zusammengepresste Gase nur noch sehr wenig kompressibel sind, die genauen Messungen *Regnault's*¹⁴⁶⁾ bewiesen andererseits, dass die „*unvollkommenen*“ Gase, also mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs¹⁴⁷⁾ auch alle „*permanenten*“ Gase, bei gewöhnlichen Drucken eine grössere Kompressibilität zeigen, als das *Boyle'sche* Gesetz erfordert, und in dieser Beziehung der verdichtbaren Kohlensäure verwandt sind¹⁴⁸⁾.

16. Andrews' p, V -Diagramm der Isothermen von CO_2 , kritischer Punkt Liquid-Gas. a) Die drei in voriger Nr. geschilderten Richtungen der Forschung wurden vereint durch die bis auf weite Grenzen von Temperatur und Druck ausgedehnten Messungen von *Andrews* [a, b] an Kohlensäure. Dieselben erlaubten ihm ein einziges, alle die erforschten Erscheinungen umfassendes lichtvolles Diagramm zu konstruieren, welches, wie aus dieser und folgender Nr. hervorgehen wird, für die Aufklärung der Beziehungen von Flüssigkeiten und Gasen eine grosse Bedeutung gehabt hat (vergl. Nr. 6b).

b) In dem *Andrews'schen* Diagramm Fig. 13¹⁴⁹⁾ (siehe auch Fig. 14)

zenen gläsernen, mit einer Teilung versehenen Röhren, welche teilweise mit Flüssigkeit oder verflüssigtem Gas gefüllt sind, zur Anschauung gebracht, die öfters (besonders in Frankreich) nach *Natterer*, besser aber nach *Cagniard de la Tour* benannt werden. So weit Ref. bekannt, hat *Natterer* nicht mit solchen Röhren gearbeitet.

145) *J. Natterer*. Ann. Phys. Chem. 62 (1844), p. 132; Wien Sitz.-Ber. 5 (1850), p. 351; 6 (1851), p. 557; 12 (1854), p. 199.

146) *V. Regnault*. Mém. de l'Inst. de France 21 (1847).

147) *Regnault* sagt l. c. Fussn. 146 p. 402 von diesem abnormen Verhalten des Wasserstoffs, vielleicht ironisch über den Begriff »vollkommene Gase« (vergl. *van der Waals*, [a] p. 80): „Si la loi de Mariotte était l'expression mathématique de l'état gazeux parfait, le gaz hydrogène constituerait un *fluide élastique plus que parfait*“. Zu derselben Klasse gehören die damals nicht bekannten Gase Helium¹⁴⁴⁾ und Neon.

148) Eine vierte Gruppe, die Versuche von *Kelvin* und *Joule* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23 und diesen Art. Nr. 90) — welche zeigen, dass die Energie der Gase mit wachsendem Volumen zunimmt — ist erst von *van der Waals* zur näheren Begründung der Annahme anziehender Kräfte zwischen Gasmolekülen in seiner Theorie der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes herangezogen.

149) *Th. Andrews* [a] p. 583. Für die Herleitung der Drucke aus den *Andrews'schen* Ablesungen des Luftmanometers vergl. *C. G. Knott*, Nature 78 (1908) p. 262, Edinb. Proc. Roy. Soc. 30 (1909) p. 1 (mit Angabe der *Ostwald's* Klassiker Nr. 132, p. 79 Anmerkung 5 angeführten Korrektion).