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_0374
LOG Titel: 16. Andrews' p, V- Diagramm der Isothermen von CO2, kritischer Punkt Liquid-Gas
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

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 andrerseits, dass die „*unvollkommenen*" Gase, also mit alleiniger Ausnahme des Wasserstoffs [147]) 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 sind [148]).

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 konstruiren, 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. **6***b*).

b) In dem *Andrews*'schen Diagramm Fig. 13 [149]) (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 Helium [354]) und Neon.

148) Eine vierte Gruppe, die Versuche von *Kelvin* und *Joule* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. **28** 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).

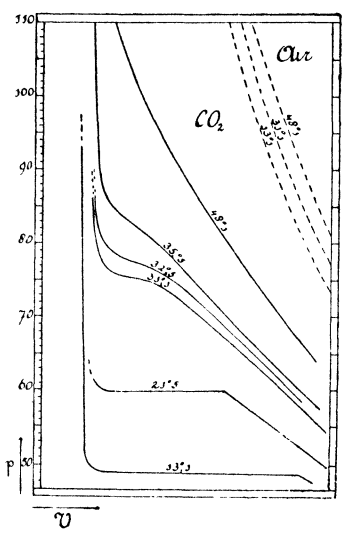

Fig. 13.

sind für CO_2 die Isothermen (Nr. 8*b*) gezogen. Dieselben zeigen bei den höheren Drucken die von *Natterer* hervorgehobene geringe Kompressibilität stark zusammengedrückter Gase (Nr. **15**). Bei den niedrigeren Drucken und den höheren Temperaturen ist die Kompressibilität grösser als den Hyperbeln (in der Fig. gestrichelt) des *Boyle-Charles*'schen Gesetzes entspricht, aber nur wenig. Bei 40° C wird diese Abweichung bei mittleren Drucken so gross, dass auch von einer angenäherten Gültigkeit jenes Gesetzes nicht mehr die Rede sein kann. Unter 31° C enden die Isothermen von der Gasseite aus in den Zustand des *gesättigten Dampfes*, *b*, *g* (Fig. 14), von der Flüssigkeitsseite aus in den Zustand der mit gesättigtem Dampf koexistirenden (siehe Nr. 7*a*) *gesättigten Flüssigkeit*, *a*, *f* (Fig. 14).

Die Isophase (Nr. 8*c*), zugleich heterogene Isotherme [84]) und heterogene Isobare (Nr. 8*b*), welche hier die isotherme Kondensation oder Verdampfung andeutet, z.B. fg, ist (Nr. 8*d*) eine horizontale Gerade [150]). Jeder Punkt, z.B. s, dieser Linie entspricht (Nr. 8*d*) je einer Gewichtsmenge der beiden homogen aequilibrirten Phasen Flüssigkeit und Dampf bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, die im Verhältnis gs zu fs (Nr. 8*d*) auf die beiden Phasen verteilt ist [151]); der einzelne Punkt stellt

---

150) Die kleinen Abweichungen im *Andrews*'schen Diagramm können auf kleine, wirklich konstatirte Beimischungen bei der Kohlensäure zurückgeführt werden.

Wenn ein reiner Stoff mit einer geringen Quantität (Nr. **67***e*) einer einkomponentigen Beimischung verunreinigt ist, so ist die Isophase ein Zweig einer gleichseitigen Hyperbel (für den Fall, dass die Beimischung bei der Temperatur der Isophase ein Gas ist, bewiesen von *Kuenen* [c] p. 36), dessen eine Asymptote die Isophase des reinen Stoffes bildet; falls die Beimischung sehr viel flüchtiger oder sehr viel weniger flüchtig ist als die Hauptkomponente, fällt der Mittelpunkt der Hyperbel in den Flüssigkeits- bzw. Dampf-Endpunkt der Isophase des reinen Stoffes, was also im ersten Fall eine Abrundung der Isophase an der Flüssigkeits-, im zweiten an der Dampfseite ergibt (vergl. Nr. **67***e*). Die Form der Isophase im *Andrews*'schen Diagramm (Fig. 13) weist also auf eine flüchtige Beimischung (Luft).

151) Vergl. Nr. 7*a*. Zu bemerken ist, dass diese Phasen nicht in unmittelbarer Berührung koexistiren können, sondern nur vermittelst der Mitwirkung der (unendlich vielen) Schichten in nicht homogen aequilibrirten Phasen der Kapillarschicht,

auf diese Weise den gemeinschaftlichen Druck und die Summe der Volumina dieser beiden Teile in stabil koexistirenden Phasen [152]) dar.

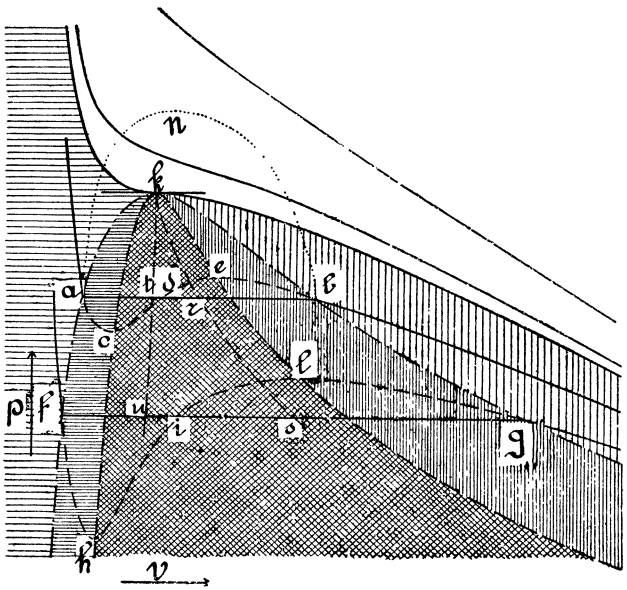

Fig. 14.

welche, wenn die Dicke der Kapillarschicht den molekularen Dimensionen gegenüber gross ist, was freilich nur in der unmittelbaren Nähe des kritischen Zustandes der Fall ist, den Zuständen *a c d e b* (Nr. 17*a*, vergl. Fussn. 176) entsprechen (vergl. *van der Waals* [c], vergl. auch Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 17). Auf Grund der statischen Kapillaritätstheorie wurde etwas derartiges vermutet von *J. Thomson* [a] p. 7.

152) Vergl. Nr. 8*d*. Die *Isopsychren* [*Mathias*, J. de phys. (3) 9 (1900), p. 479, nennt dieselben *Linien konstanten Titers*] verbinden im heterogenen Blatt den Punkt k mit den Punkten r, s, welche die Linien ab, fg in gleichem Verhältnis teilen und einem selben Verhältnis der Mengen beider Phasen im heterogenen Gleichgewicht entsprechen [*Raveau*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 461]. Die *Linien konstanter Volumenteilung* $k\,t\,u$ vereinen die Punkte t, u, mit konstantem Verhältnis der Volumina der koexistirenden Phasen [*Amagat*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 288]. Die in Fig. 14 gezeichneten $k\,r\,s$ und $k\,t\,u$ entsprechen beide dem Verhältnis 1 (*Amagat* l. c. findet diese Linie konstanter Volumenteilung bis $0{,}9\,T_k$ fast geradlinig), berühren einander in k (*Mathias* l. c.) und enden, vorausgesetzt, dass die beiden Zweige der Grenzlinie in k ohne Unstetigkeit der Krümmung in einander übergehen (vergl. Fussn. 155), daselbst unter endlichem Winkel mit der Grenzlinie [vergl. *Raveau* l. c.; Gl. (156) Nr. 86*b* gibt für dv/dt längs $k\,r\,s$ oder $k\,t\,u$ 0,928 bei $t = 1$]. Für jedes andere Verhältnis enden die betreffenden Linien in k mit horizontaler Tangente. Vergl. auch *van der Waals* [d] p. 98 u. f., wo der Ort der Minimalvolumina und der Ort der Inflexionspunkte der Isopsychren diskutirt werden.

Die Linien $g\,k$ und $f\,k$, zu welchen [153]) die bei einer Temperatur koexistirenden Zustände f, g und a, b sich bei verschiedenen Temperaturen jederseits an einander schliessen, sind der Flüssigkeits- und der Dampfzweig der *Grenzlinie* [154]) *Liquid-Gas* (Nr. 7*a*), die sich im Punkte k begegnen, welcher den *Cagniard de la Tour*'schen Zustand vorstellt [155]). Die Isotherme hat hier einen Inflexionspunkt (vergl. Nr. 18*b*) mit einer der V-Achse parallelen Tangente, es gehört hierzu eine bestimmte Temperatur, die *kritische Temperatur* [156]) T_k, und ein bestimmter Druck, der *kritische Druck* p_k. Nach *Andrews* und *van der Waals* definiren diese beiden Grössen einen bestimmten Zustand (vergl. Nr. **24**), den man kurzweg den *kritischen* nennt (Nr. 9*b*). Wenn nötig, wird der jetzt betrachtete Zustand schärfer angedeutet als *kritischer Punkt Liquid-Gas*. Die kritische Temperatur hat noch diese gleich von *Andrews* betonte Bedeutung, dass man unter dieselbe hinabgehen muss, um ein Gas *kondensiren* zu können (vergl. Nr. **20**).

c) In Fig. 14 sind zu dem *Andrews*'schen Diagramm noch die von *J. Thomson* [a] gezogenen gestrichelten Linien $a\,c\,d\,e\,b$ und $f\,h\,i\,l\,g$ aufgenommen, über welche folgende Nr. näheres bringt. *Thomson* liess dadurch noch deutlicher hervortreten, dass die Isothermen eine einheitliche Schaar von Linien mit der Temperatur als Parameter bilden (vergl. Fussn. 812) und dass die Eigenschaften der Flüssigkeit in die des Gases stetig übergehen.

17. Die Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes. Ableitung der heterogenen Gleichgewichte aus den homogenen. *a*) Wenn man die Zustände auf einer die Endpunkte a, b einer heterogenen Isotherme in dem *Andrews*'schen Diagramm (Fig. 14) verbindenden, ganz ausserhalb der Grenzlinie verlaufenden Kurve $a\,n\,b$ in dem einen oder andern Sinn durchläuft, so wird ein Flüssigkeitzustand a durch eine Reihe von Zuständen hindurch, welche mit der

153) Wir bedienen uns weiter dieser schematischen Figur, statt der *Andrews*'schen.

154) *Van der Waals* [a] p. 135. *Sättigungskurve* (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. **24**).

155) Wir übergehen hier die (teilweise unklaren, teilweise widerrufenen) Vorstellungen von *J. Jamin*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1448; 97 (1883), p. 10; J. de phys. (2) 2 (1883), p. 389; *H. Pellat*, J. de phys. (3) 1 (1892), p. 225; *R. v. Hirsch*, Ann. Phys. Chem. 69 (1899), p. 456, 837, vergl. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 655, die eine Änderung des Diagrammes bei k bedingen würden. Vergl. *J. P. Kuenen* [c] p. 53, 54. Vergl. weiter Nr. **24** und **50**.

156) Von *Mendelejeff* [siehe z. B. Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 618] *absolute Siedetemperatur* genannt.