

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_0375

LOG Titel: 17. Die Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes. Ableitung der heterogenen Gleichgewichte aus den homogenen

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

Die Linien gk und fk , zu welchen ¹⁵³) die bei einer Temperatur koexistierenden Zustände f, g und a, b sich bei verschiedenen Temperaturen jenseits an einander schliessen, sind der Flüssigkeits- und der Dampfzweig der *Grenzzlinie* ¹⁵⁴) *Liquid-Gas* (Nr. 7a), die sich im Punkte k begegnen, welcher den *Cagniard de la Tour*'schen Zustand vorstellt ¹⁵⁵). Die Isotherme hat hier einen Inflexionspunkt (vergl. Nr. 18b) 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* definieren diese beiden Grössen einen bestimmten Zustand (vergl. Nr. 24), den man kurzweg den *kritischen* nennt (Nr. 9b). 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 *kondensieren* zu können (vergl. Nr. 20).

c) In Fig. 14 sind zu dem *Andrews*'schen Diagramm noch die von *J. Thomson* [a] gezogenen gestrichelten Linien $acdeb$ und $fhilg$ 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 Grenzzlinie verlaufenden Kurve anb in dem einen oder andern Sinn durchläuft, so wird ein Flüssigkeitszustand 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.

Temperatur sich kontinuierlich deformierenden Isothermen oder Isothermentellen angehören, in einen Gaszustand b kontinuierlich übergeführt oder umgekehrt, während dies entlang der heterogenen Isotherme mit Spaltung in zwei verschiedenen Phasen stattfindet. In diesem Sinne besteht nach *Andrews* Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes¹⁵⁷⁾ ¹⁵⁸⁾. Tiefer geht die Auffassung von *van der Waals*, welche in der Schrift „die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes“ [a] niedergelegt ist. In derselben wird die kinetische Theorie des gasförmigen und des flüssigen Aggregatzustandes auf gemeinsamer Grundlage entwickelt. Die Moleküle der Gase und der Flüssigkeiten werden als dieselben (Nr. 23; vergl. auch Nr. 73a), und zwar als vollkommen elastische harte Kugeln betrachtet; für die Anziehungen, welche mit den Zusammenstößen der raumerfüllenden Moleküle die Abweichungen vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz im Gaszustand und bei der Verflüssigung bewirken, werden keine andere Kräfte herangezogen als die, welche schon in der Kapillaritätstheorie (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 13) angenommen werden müssen. Es ergibt sich (Nr. 18) eine kontinuierliche Folge von mit der Natur des Stoffes verträglichen Gleichgewichtszuständen, durch welche hindurch die Flüssigkeit bei gleich bleibender Temperatur in Gas übergeführt werden kann. Diese vereinen den Flüssigkeits- und den Dampfzweig einer Isotherme wie in der Zeichnung von *J. Thomson* [a] durch ein Kurvenstück $a c d e b$ (Fig. 14), welches also durch die Theorie von *van der Waals* die von *J. Thomson* (vergl. Fussn. 151) vermutete physikalische Bedeutung erlangt¹⁵⁹⁾.

157) Einwände gegen diese Auffassung sind nicht gemacht worden (vergl. Nr. 23).

158) Während für die Grenzlinie die Unterscheidung zwischen Gas- oder Dampfzustand einerseits und Flüssigkeitszustand andererseits bei niedrigen Temperaturen durch ihre spezifischen Eigenschaften (Nr. 15), bei höheren Temperaturen durch das Prinzip der Kontinuität der Phase längs der Grenzlinie [*Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), *Keesom* *ibid.* Suppl. Nr. 18b (1907)] (vergl. Nr. 7a), nach welchem eine Änderung im Charakter der Phase auf einem kontinuierlichen Zweig einer Grenzlinie nur in einem kritischen Punkte stattfinden kann, festliegt, so muss man, wenn man dieselbe Unterscheidung auch für nicht einer Grenzlinie angehörende Zustände durchführen will (vergl. dagegen *Kuenen* [b] p. 67), diese durch eine kontinuierliche Reihe von homogenen stabilen Zuständen hindurch, bei der eine Änderung des Aggregatzustandes nicht anzunehmen ist, in erstere Zustände überzuführen suchen. Für einkomponentige Stoffe führt am zweckmässigsten isothermische Expansion oder Kompression zum Ziel, vergl. Fussn. 162. Für binäre Gemische siehe *Kamerlingh Onnes* und *Keesom* l. c. (vergl. Fussn. 763).

159) Nach *G. Bakker*, *Phil. Mag.* (6) 15 (1908), p. 413, ist der Teil cde Ort der Minima der Kurven, die für verschiedene Krümmungen der Kapillarschicht das

Die durch letzteres Kurvenstück angegebenen Zustände sind nur teilweise stabil. Die Zustände $a-c$ und $e-b$ sind metastabil (vergl. Nr. 2a) ¹⁶⁰). Was die labilen Zustände zwischen c und e betrifft, sowie alle andern nicht experimentell realisirten Zustände auf dem *homogenen Zweig der theoretischen Isotherme $a c d e b$* , der die metastabilen und labilen Zustände umfasst, siehe Fussn. 151.

b) Zur Zeit, als *van der Waals* den Zweig $a c d e b$ nach Nr. 18a zeichnete, war es noch nicht bekannt, dass dieser zu der Geraden $a b$ in einfacher Beziehung steht. Wir können hier aber vorgreifen, um gleich allgemein anzugeben, wie die Beziehung der heterogenen zu den homogenen Gleichgewichtszuständen abgeleitet wird.

Wendet man die Gleichung $\left(\int\right) dQ = 0$ und also $\left(\int\right) p dV = 0$ des isothermischen Kreisprozesses (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 8, 12) an auf den aus dem heterogenen und dem homogenen Zweig einer Isotherme gebildeten Zyklus, so ergibt sich die Gleichheit der Flächenräume $a c d = d e b$, also

$$\int_{v_{\text{liq}}}^{v_{\text{vap}}} p d v + p_{\text{koex}} (v_{\text{liq}} - v_{\text{vap}}) = 0. \quad (5)$$

Die zu jeder Temperatur gehörende heterogene Isotherme kann nach diesem *Maxwell'schen Kriterium* ¹⁶¹) in die Isotherme hinein gezeichnet

Mittel von den Drucken in der Kapillarschicht senkrecht und parallel derselben ¹⁷⁶) längs einer die beiden koexistirenden homogenen Phasen verbindenden Linie als Funktion von v darstellen.

160) Vergl. Nr. 60. In der Tat sind Teile der Zweige ac und be verwirklicht: ac beim schon längst bekannten *Siedeverzug*, z. B. *L. Dufour*, Paris C. R. 53 (1861), p. 846, der in einem Oel-Chloroformgemisch schwebende Wassertropfen bei Atmosphärendruck bis 178°C erhitzen konnte. Dieser Siedeverzug kann bei isothermischer Druckverminderung so weit gehen, dass, wie beim Haften von Quecksilber an der Spitze eines gut ausgekochten Barometers (vergl. Fussn. 797) und wohl am meisten ausgeprägt in den Versuchen von *Donny* [Ann. chim. phys. (3) 16 (1846), p. 167], und denen von *M. Berthelot* [Ann. chim. phys. (3) 30 (1850), p. 232], *Worthington* [London Phil. Trans. 183 (1893), p. 355], vergl. auch *J. Meyer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 743, der *Druck negativ* wird (für die höchste Temperatur, bei der noch negativer Druck auftreten kann, berechnete *van der Waals* [a] p. 109: $^{\circ}1_{82} T_k$). Der Teil be ist, wie schon *van der Waals* [a] p. 98 bemerkte, verwirklicht im Dampfraum über einer konvexen Flüssigkeitsschicht und mehr ausgedehnt im von *J. Thomson* [a] vermuteten und von *Coulier* [J. pharm. chim. (4) 22 (1875), p. 165 und 254] zuerst bei adiabatischer Expansion eines von Staub und Ionen (Nr. 88b) freien gesättigten Dampfes (vergl. Nr. 88c) beobachteten *übersättigten Dampfes*.

161) *J. C. Maxwell*. Nature 11 (1875), p. 357. Derselbe Satz wurde von *R. Clau-*

werden, was p_{koex} , v_{vap} und v_{liq} bestimmt. In Nr. 61 wird bewiesen, dass diesen Werten ein stabiles Gleichgewicht der koexistirenden Phasen unter dem *Koexistenzdruck*, p_{koex} , der *Maximalspannkraft* der gesättigten Dämpfe, entspricht.

c) Das mit den Kurvenstücken $a c d e b$ ergänzte *Andrews'sche* Diagramm Fig. 14 besteht aus zwei übereinander liegenden Blättern (Nr. 7a). Dieselben hängen längs $f a k b g$ zusammen; das eine Blatt, welches zu dem homogenen Gebiet gehört und in jedem Punkt einer homogenen Ausbreitung der Gewichtsmenge entspricht, wird durch $h c k e l$, die Stabilitätslinie (Nr. 7a), in das homogen stabile und das homogen labile Gebiet geteilt, das erstere wiederum durch die Grenzlinie (Nr. 7a) in das absolut stabile und das homogen metastabile Gebiet¹⁶²⁾. Das zweite, dem heterogenen Gebiet entsprechende Blatt wird nach der Seite der höheren Temperaturen von der Grenzlinie begrenzt.

Nicht dargestellt ist, wie das Diagramm nach Aussen einerseits durch die Existenzgrenze des Stoffes, andererseits durch den festen Aggregatzustand (vergl. Abschn. V) begrenzt wird.

18. Die Hauptzustandsgleichung von *van der Waals*. a) Sämtliche denkbaren homogenen fluiden Gleichgewichtszustände anzugeben, bezweckt die von *van der Waals* [a] auf Grund seiner kinetischen Theorie aufgestellte Zustandsgleichung

$$\left(p + \frac{\alpha_w}{v^2}\right)(v - b_w) = R_w T. \quad (6)$$

Dieselbe enthält, neben der Grösse R_w aus der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase (vergl. weiter unten)^{174) 163)}, zwei für jeden Stoff individuelle Grössen α_w und b_w , die zunächst konstant gesetzt

suis, Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 337, noch einmal abgeleitet. Eine Ableitung auf Grund von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen (vergl. Nr. 46) gab *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205.

162) Fussn. 158 entsprechend kann man definiren: Die Isotherme der kritischen Temperatur begrenzt das *Gasgebiet* nach der Seite der kleineren Temperaturen, weiter mit dem Flüssigkeitszweig der Stabilitätslinie das *Flüssigkeitsgebiet*, mit dem Dampfzweig derselben das *Dampfgebiet*. Die zwei metastabilen Gebiete entsprechen der *überhitzten Flüssigkeit* und dem *unterkühlten* oder *übersättigten Dampf* (siehe Fussn. 160). Jenseits (vergl. Nr. 16b) der Grenzlinie liegt das Gebiet der *ungesättigten Dämpfe* und der *komprimierten Flüssigkeiten*. Vergl. die verschiedenen schraffirten Teile der Fig. 14. Für die Definition von *Thiesen*, ZS. compr. u. fl. Gase 1 (1897), p. 86, und die Unterscheidung von *O. Lehmann*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 474, siehe *Kamerlingh Onnes* und *Keesom*, l. c. Fussn. 158. Die Definition *Boltzmann's* [b] p. 45 umfasst nicht die metastabilen Zustände. Für *Tumlirz* siehe Fussn. 688.