

## 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\_0376

**LOG Titel:** 18. Die Hauptzustandsgleichung von 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

werden, was  $p_{\text{koex}}$ ,  $v_{\text{vap}}$  und  $v_{\text{liq}}$  bestimmt. In Nr. 61 wird bewiesen, dass diesen Werten ein stabiles Gleichgewicht der koexistirenden Phasen unter dem *Koexistenzdruck*,  $p_{\text{koex}}$ , 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 Gebiet<sup>162)</sup>. 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)<sup>174) 163)</sup>, zwei für jeden Stoff individuelle Grössen  $\alpha_w$  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 *Tumlriz* siehe Fussn. 688.

wurden <sup>163</sup>). Zur Kennzeichnung dieser wichtigen Grössen <sup>164</sup>) sei angeführt, dass *van der Waals* seine Gleichung ableitet (vergl. Nr. 17a), indem er das Virialgesetz <sup>165</sup>) anwendet auf das in stationärer Wärmebewegung befindliche System der Moleküle. Das Virial der Stosskräfte, welche vom Druck herühren, ist  $\frac{3}{2} p v$ . Zur Berechnung des Virials der inneren Anziehungskräfte <sup>166</sup>) werden diese ersetzt durch einen auf die Oberfläche <sup>167</sup>) wirkenden Molekulardruck <sup>168</sup>), den *van der Waals*'schen *Kohäsionsdruck* <sup>169</sup>)  $K_w$ , der berechnet wird, indem man die anziehenden Massen der Moleküle nach *Laplace* als ein homogenes Kontinuum durch das Volumen  $v$  verbreitet denkt. Derselbe ergibt sich dann als proportional dem Dichtigkeitsquadrat, und es wird  $K_w = \frac{a_w}{v^2}$  gesetzt (vergl. Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16).

Wenn die Moleküle materielle Punkte wären, so wäre das Virial dieser beiden Drucke zusammen einfach der gesamten lebendigen Kraft derselben  $\frac{3}{2} R_w T$  (siehe unten) gleichzusetzen. Der Faktor  $\frac{v}{v - b_w}$  wurde von *van der Waals* als Korrektionsfaktor der lebendigen Kraft eingeführt, um die Raumerfüllung der von *van der Waals* als harte

163) Für eine allgemeinere Auffassung vergl. c.

164) Zahlenwerte nach Gl. (9) berechnet siehe *Kohnstamm*, *Landolt-Börnstein* physik. chem. Tabellen (1905), p. 187. Vergl. auch Nr. 88c. Gl. (9) gibt zur Berechnung von  $b_{wN}$  [Gl. (7)] aus  $p_k$  und  $T_k$  eine Gleichung dritten Grades: *M. Altschul*, *ZS. physik. Chem.* 11 (1893), p. 577, *Ph. A. Guye* und *L. Friderich*, *Arch. d. sc. phys. et. natur.* (4) 9 (1900), p. 505. Letztere geben zur bequemeren Rechnung auch eine Näherungsformel. Eine andere wird unter Heranziehung einer geometrischen Konstruktion abgeleitet von *E. Haentzschel*, *Ann. d. Phys.* (4) 16 (1905), p. 565. *J. P. Kuenen*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 189, hebt aber die auch von *G. van Rÿj*, *Diss.* Amsterdam 1908, p. 39, benutzte einfache Methode nachfolgender Approximationen als schnell zum Ziel führend hervor.

165) *R. Clausius*, *Ann. Phys. Chem.* 141 (1870), p. 124 (vergl. Enc. IV 1, Art. *Voss*, Nr. 48 und IV 2, Art. *Timerding*, Nr. 28).

166) *Boltzmann* [b] p. 2: *Waals*'sche Kohäsionskräfte.

167) Betrachtung einer Kapillarschicht von endlicher Dicke brachte *van der Waals* [c] nicht zu einer Änderung in dieser Annahme. Bei dieser ist eine als Grenze einer Phase (Nr. 1a) aufzufassende Schnittfläche durch die Substanz durch eine vollkommen harte elastische anziehungslose Wand ersetzt gedacht.

168) Die Grösse  $K$  von *Laplace*, *Méc. Cél.* t. 4, 1844, p. 389. Werte für Wasser und Äther nach *van der Waals* [a] p. 175 siehe Enc. V 9, Art. *Minkowski*, Nr. 16. Vergl. Fussn. 169.

169) Bevor man im Stande sein wird aus Versuchen über die Zugfestigkeit von Flüssigkeiten [*Donny*, *Berthelot*, *Worthington* l.c. Fussn. 160; *H. von Helmholtz*, *Berlin Verh. Physik. Ges.* 6 (1887), p. 16; *Leduc* und *Sacerdote*, *J. de phys.* (4) 1 (1902), p. 364] mehr als einen Wert den der Kohäsionsdruck übersteigen muss abzuleiten (*G. van der Mensbrugge*, *Bull. Classe des Sc. Acad. Roy. de Belg.* 1907, p. 1020), ist eine nähere Untersuchung der Bedingungen, unter welchen das metastabile Gleichgewicht bestehen bleiben kann, nötig.

vollkommen elastische Kugeln gedachten (vergl. Nr. 5a) Moleküle und den Einfluss der hierdurch bedingten Stösse in Rechnung zu ziehen<sup>170</sup>). Derselbe wurde von *van der Waals* bei Ersetzung (vergl. oben) der Attraktionskräfte durch den Kohäsionsdruck aus bei geringen Dichten gültigen Betrachtungen über die Weglänge gewonnen und auf alle (vergl. aber § Nr. 30b) Dichten extrapoliert (Nr. 5a), später, zuerst von *Lorentz* (näheres Nr. 40) einer konsequenten Durchführung des Virialgesetzes mehr entsprechend auch aus dem Virial der Stosskräfte bei den Stössen der Moleküle unter sich, aber ebenfalls nur für kleine Dichten, abgeleitet<sup>171</sup>);  $b_w$  erscheint in beiden Fällen als das 4 fache der Raumerfüllung der Moleküle (im *Avogadro*'schen Zustand, Nr. 39a, siehe Nr. 40) und wird von *van der Waals* *Kernvolumen*<sup>172</sup>) genannt<sup>173</sup>).

170) Ein Vorläufer der *van der Waals*'schen Gleichung ist die von *Hirn*, *Théorie Mécanique de la Chaleur*, Paris 1865 t. 1:  $(v - \psi)(p + K_w) = c(1 + at)$ , insofern dieselbe beabsichtigt auch Flüssigkeitszustände darzustellen, und das „*Volumen der Atome*“  $\psi$  und den „*inneren Druck*“ (vergl. Fussn. 178 und Nr. 45a)  $K_w$  berücksichtigt. Dieselbe ist aber nicht kinetisch abgeleitet und da  $K_w$  nicht analytisch dargestellt ist, kann aus dieser Gleichung der kritische Zustand [vergl. Gl. (9)] nicht deduziert werden.

171) Eine andere Ableitung siehe *Boltzmann* [b] p. 8; aus der statistischen Mechanik Nr. 46b und c. Bei der Berechnung von *van der Waals*, *Arch. Néerl.* 12 (1877), p. 200, [a] p. 45 u. f., wird zur Berechnung von Mittelwerten die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Geschwindigkeiten der Moleküle betrachtet. Die explizite Durchrechnung derselben ist aber für das Resultat nicht nötig. Erst wenn man die Auffassung des Kohäsionsdrucks fallen lässt, wird man mit Notwendigkeit auf das Gebiet der statistischen Mechanik geführt, vergl. Nr. 46a.

172) Von *Dupré*, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, wurde eine Zustandsgleichung für Gase aufgestellt  $p(v + \beta) = C\left(\frac{1}{\alpha} + t\right)$ . Aus leicht ersichtlichem Grunde nannte *Dupré*  $\beta$  das *Kovolumen*. Später ist besonders von französischen Autoren dieser Name auf die *van der Waals*'sche Grösse  $b_w$  übertragen. Für letztere ist der Name *Kernvolumen* mehr zu empfehlen; *Kovolumen* könnte man die Differenz von *Kernvolumen* und *Limitvolumen* (Nr. 48) nennen (*Traube*, vergl. Fussn. 498, 868, nennt  $v - b_w$  das molekulare *Kovolumen*; für die Bedeutung in der Ballistik vergl. *Enc. IV* 18, Art. *Cranz*, Nr. 8c).

173) Es war *van der Waals* [a] p. 118 durch Verbindung des von ihm gefundenen Wertes für  $b_w$  und der von *Maxwell* aus Reibungsversuchen abgeleiteten mittleren Weglänge möglich, die früheren Schätzungen durch eine Berechnung der Anzahl,  $N$ , der im Grammmolekül enthaltenen Moleküle, die wir nach *Perrin* (vergl. unten) die *Avogadro'sche Zahl* nennen werden (vergl. *Enc. V* 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 20), zu ersetzen. Die Übereinstimmung der auf diesem, mit den auf anderen sehr verschiedenen Wegen [vergl. den zusammenfassenden Bericht von *E. Rutherford*, *Brit. Ass. Rep.* 1909; *Physik. ZS.* 10 (1909), p. 762] gefundenen Werte für jene Zahl hat schliesslich eine wertvolle quantitative Befestigung unserer Anschauungen über die molekulare Struktur der Materie und die molekulare Wärmebewegung gebracht (vergl. Fussn. 583 und 518). Letztere wird durch die *Brown'sche* Bewegung [wie besonders durch die Untersuchungen von *A. Einstein*, *Ann. d. Phys.* (4) 17 (1905), p. 549; (4) 19 (1906), p. 371, *M. v. Smoluchowski*, *Ann. d. Phys.* (4)

$R_w$  ist dadurch definiert, dass  $\frac{3}{2} R_w T$  die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle darstellt, welche *van der Waals*, entsprechend seiner Annahme unveränderlicher Moleküle, in allen Zuständen bei derselben Temperatur gleich setzt <sup>174</sup>).

In der Form Gl. (6) der thermischen Zustandsgleichung ist die Volumeneinheit nicht spezifiziert. *Van der Waals* legte seiner Darstellung das Normalvolumen (Einh.  $b$ ) als Einheit zu Grunde. Es ist dann, bei der *van der Waals*'schen Annahme unveränderlicher Moleküle,  $R_{wN}$  eine von den konstant vorausgesetzten  $a_{wN}$  und  $b_{wN}$  durch

$$R_{wN} T = (1 + a_{wN}) (1 - b_{wN}) (1 + \alpha_A t) \quad (7)$$

abhängige Konstante <sup>175</sup>).

Gl. (6) und (7) vereint führen zur Form, in der *van der Waals* seine Zustandsgleichung gab und die wir seiner historischen Bedeutung wegen hier in den *van der Waals*'schen Bezeichnungen wiedergeben wollen :

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = (1 + a) (1 - b) (1 + \alpha t).$$

21 (1906), p. 756, *J. Perrin*, Ann. chim. phys. (8) 18 (1909), p. 5, Physik. ZS. 41 (1910), p. 464, gezeigt wurde] in grossen Zügen in vergrössertem Maassstabe sichtbar gemacht. *Perrin* fand, Paris C. R. 152 (1911), p. 1380, aus der Untersuchung derselben  $N = 6,85 \cdot 10^{23}$ . Die Zahl der in  $1 \text{ cm}^3$  im theoretischen Normalzustand <sup>23</sup>) enthaltenen Moleküle, die *Loschmidt'sche Zahl* (vergl. Enc. V 23, Art. *Wien*, Nr. 12), ist dann  $3,06 \cdot 10^{19}$ .

174) Die Annahme der Gleichheit der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle bei verschiedenen Dichten (und in dem flüssigen sowie in dem gasförmigen Zustand) und ihrer Proportionalität mit der Temperatur wurde von *van der Waals* in Übereinstimmung mit seiner oben angeführten Voraussetzung getroffen, nach der das Innere der Flüssigkeit sich nicht unterscheidet von dem eines Gases mit attraktionslosen Molekülen unter einem Druck gleich der Summe des äusseren Druckes und des Kohäsionsdruckes. Was die Proportionalität der lebendigen Kraft mit der Temperatur betrifft, so gab er der Annahme, dass dieselbe für die fortschreitende Bewegung gilt, den Vorzug vor derjenigen, nach welcher sie für die gesamte lebendige Kraft gelten würde (vergl. Nr. 46 und 57f).

Solange  $R_w$  als konstant betrachtet wird (vergl. Fussn. 163), ist sie mit  $R$ , der Gaskonstante (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22, diesen Art. „Bezeichnungen“, den Zahlenwert Fussn. 23) identisch, und zwar ist nach der kinetischen Theorie der vollkommenen Gase  $R_M T$  gleich der Zahl  $N$  (Fussn. 173) multipliziert mit  $\frac{2}{3}$  der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur  $T$ . Wird  $R_M/N = k_P$  gesetzt, so ist also  $k_P T$  gleich  $\frac{2}{3}$  der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei der Temperatur  $T$ . Mit  $N$  nach *Perrin* <sup>173</sup>) und  $R_M$  nach Fussn. 23 ist  $k_P = 1,21 \cdot 10^{-16}$  [Erg/1°K] (vergl. Fussn. 518).

175) Stellt man die *van der Waals*'sche Gleichung unter Beibehaltung der *Kelvinskala* (Einh.  $c$ ) für andere Einheiten auf so findet man dementsprechend andere Werte für  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$ . Misst man das Volumen  $v$  in dem theoretischen Normalvolumen (Einh.  $b$ ) und den Druck in Atmosphären, so werden z.B.  $a_{w\ominus}$ ,  $b_{w\ominus}$  und  $R_{w\ominus}$  (vergl. Fussn. 23):

$$a_{w\ominus} = \frac{a_{wN}}{(1 + a_{wN})^2 (1 - b_{wN})^2}, \quad b_{w\ominus} = \frac{b_{wN}}{(1 + a_{wN})(1 - b_{wN})}, \quad R_{w\ominus} = \frac{1}{T_0^\circ \text{C}}.$$

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$p = \frac{R_w T}{v - b_w} - \frac{a_w}{v^2}, \text{ oder } p = P - K_w, \text{ mit } P = \frac{R_w T}{v - b_w}, \quad (8)$$

so zeigt sich der Druck <sup>176)</sup> als Differenz des *kinetischen Druckes* <sup>177)</sup>,  $P$ , und des Kohäsionsdruckes <sup>178)</sup>.

b) Für Werte des Parameters  $T < T_k$  (kritische Temperatur) hat die Gleichung dritten Grades nach  $v$  drei reelle Wurzeln entsprechend den stabilen Flüssigkeit- und Dampfzuständen  $a$  und  $b$  (Fig. 14) und dem labilen Zustand  $d$  (Fig. 14), für  $T > T_k$  nur eine.

Den kritischen Zustand bestimmte *van der Waals* mittels der Bedingung, dass die drei Wurzeln gleich werden. Dies gibt <sup>179)</sup>

$$\left. \begin{array}{l} \text{für } a_w, b_w, R_w \text{ konstant} \\ p_k = \frac{1}{27} \frac{a_w}{b_w^2}, \quad v_k = 3b_w, \quad R_w T_k = \frac{8}{27} \frac{a_w}{b_w}. \end{array} \right\} \quad (9)$$

176) Bei nicht homogener Stoffverteilung, wie in der Kapillarschicht, ist der Druck, der vom Stoff an der einen Seite einer kleinen ebenen Fläche auf den Stoff an der anderen Seite ausgeübt wird, abhängig von der Dichteänderung senkrecht zu dieser Fläche, und also auch von der Orientirung derselben [Hulshof, Diss. Amsterdam (Delft) 1900, *van der Waals* [d] p. 250, vergl. L. S. Ornstein, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1908; vergl. weiter Fuchs, Ann. d. Phys. (4) 21 (1906), p. 814 und verschiedene Arbeiten von Bakker, zusammengefasst in G. Bakker, Théorie de la Couche Capillaire Plane des Corps Purs, Paris 1911]. Der von Gl. (8) gelieferte Druck ist (Nr. 3a) der Druck, der bei homogener Stoffverteilung dem Volumen  $v$  bei der Temperatur  $T$  entspricht.

177) H. A. Lorentz, ZS. physik. Chem. 7 (1891), p. 39. *Van der Waals* [e] Jan. 1895, p. 212 verwendet für dieses Glied nach Bakker [ZS. physik. Chem. 13 (1894), p. 146] den Namen *thermischer Druck* (vergl. Enc. V 9, Art. Minkowski Nr. 17, wo dieser Name Verwendung findet; Ref. ziehen aber, vergl. auch *van der Waals* [d] p. 221, den Namen kinetischer Druck vor).

178) *Binnendruck* von Ostwald [a] p. 673, I. Traube Fussn. 868, *innere Druck* von Boltzmann [b] (vergl. Fussn. 170 und Nr. 45a). Der *Binnendruck* oder *innere Druck* von Tammann [ZS. physik. Chem. Bd. 14—21; Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg und Leipzig, 1907; Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, p. 22] ist die Summe von Kohäsionsdruck und äusserem Druck, also gleich dem kinetischen Druck. Es ist wohl nicht zulässig, die Änderung, welche die Lösung eines bestimmten Stoffes in die Eigenschaften des Lösungsmittels hervorruft, ganz einer Änderung dieses Binnendruckes, also des Kohäsionsdruckes, zuzuschreiben, solange nicht nachgewiesen ist, dass dieselbe Änderung dieses Druckes für die Erklärung der Änderungen sämtlicher Eigenschaften genügt [vergl. L. H. Stiertsema, Leiden Comm. Nr. 38 (1897)], was angesichts der Änderung des Kernvolumens, welche durch die Mischung bedingt sein wird (Nr. 25a), wohl nicht wahrscheinlich ist [vergl. auch Lussana, Nuov. Cim. (4) 2 (1895), p. 233, zitirt nach Beibl. 20, p. 345; Winther, ZS. physik. Chem. 60 (1907), p. 595].

Der Begriff des inneren Druckes bei *de Heen* [z.B. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 27 (1894), p. 885] scheint Ref. zu unbestimmt, um darauf näher einzugehen.

179) J. D. *van der Waals* [a] p. 100.

Es ist die Erfüllung dieser Bedingung ein besonderer Fall von der Erfüllung der allgemeinen, dass im kritischen Zustand die Isotherme im  $p, V$ -Diagramm einen Inflexionspunkt mit einer der  $V$ -Achse parallelen Tangente hat <sup>180</sup>):

$$\left[ \left( \frac{\partial p}{\partial v} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad \left[ \left( \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_T \right]_{T_k v_k} = 0, \quad (10)$$

welche aus der Kontinuität des flüssigen und des gasförmigen Aggregatzustandes und der Existenz eines kritischen Punktes unabhängig von der spezielleren Form der Zustandsgleichung folgt. Gl. (9) folgt aus Gl. (6) mit Gl. (10).

c) Wie in Abschn. II ausführlich gezeigt wird, entspricht die Gl. (6) mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  den Erfahrungstatsachen nicht ganz <sup>181</sup>). Bei einer allgemeineren Auffassung werden dementsprechend  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  zu Funktionen von  $v$  und  $T$  abgeändert, die im extremen Fall des nahezu glasigen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 945) vielleicht sehr kompliziert sind und ganz abgeänderte Werte annehmen. Wir haben mit Rücksicht auf diese allgemeinere Auffassung Gl. (6) die *van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung* genannt. Mit den Gleichungen, die  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  als Funktionen von  $v$  und  $T$  bestimmen (zuerst Nr. 30, vergl. weiter Abschn. II d), zu welchen für die Nähe des kritischen Punktes noch eine spezielle Gleichung (Nr. 50) zuzufügen ist, bildet sie dann zusammen die thermische Zustandsgleichung (Nr. 3a).

**19. Ableitung bekannter und Vorhersagung unbekannter Eigenschaften der Stoffe aus der van der Waals'schen Hauptzustandsgleichung.** Das Studium von sämtlichen thermischen und aus thermischen ableitbaren kalorischen Eigenschaften (Nr. 3a, vergl. Fussn. 56) eines Stoffes im fluiden Zustand, die vorher unvermittelt da standen, hat, als dieselben von der *van der Waals'schen* Gleichung (6) zusammengefasst wurden, eine neue Grundlage bekommen, auf welcher es sich schnell entwickelt hat (vergl. auch Nr. 22b). Wäre Gl. (6) streng richtig mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ , so würde man aus einer Gruppe von thermischen Eigenschaften in einem Gebiet (von Volumen und Temperatur) sämtliche Eigenschaften derselben Art in jedem andern

<sup>180</sup>) Die Bedingungen (10) sind wohl zuerst von *I. D. H. Dickson*, *Phil. Mag.* (5) 10 (1880), p. 40, zur Bestimmung des kritischen Punktes angewandt. Kurz nachher unabhängig von *H. Kamerlingh Onnes* [a] p. 12.

<sup>181</sup>) Sehr deutlich tritt dieses bei den Sättigungserscheinungen (z.B. Nr. 88c) hervor. Vergl. Fussn. 185.