

## 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\_0377

**LOG Titel:** 19. Ableitung bekannter und Vorhersagung unbekannter Eigenschaften der Stoffe aus der van der Waalsschen Hauptzustandsgleichung

**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)

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.

Gebiet mit Hilfe der Hauptzustandsgleichung deduzieren, nachdem man die aus der ersten Gruppe abgeleiteten Werte von  $a_w$  und  $b_w$  in die Zustandsgleichung eingeführt, und  $R_w$  Gl. (7) entlehnt hat<sup>170)</sup>.

Besonders glücklich<sup>182)</sup> ist es für die Entwicklung der Theorie gewesen, dass *van der Waals*, als er für  $\text{CO}_2$  aus *Regnault's* Beobachtungen über die Spannungskoeffizienten und über die Abweichungen vom *Boyle'schen* Gesetz, welche Beobachtungen später als nicht richtig erkannt sind,  $a_w$  und  $b_w$  und mit Hilfe dieser (nach Nr. 18b) die kritischen Daten  $p_k$ ,  $v_k$ ,  $T_k$  berechnete, letztere mit den von *Andrews* beobachteten in befriedigender Übereinstimmung fand<sup>183)</sup>. Ebenso dass er später, als er den kritischen Punkt von Äthylen berechnet hatte, diesen durch die eigene Beobachtung<sup>184)</sup> bestätigt fand.

Es hat sich zwar später herausgestellt, dass es (Nr. 18c) unmöglich ist, Werte von  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  zu finden, die für verschiedene Gebiete von  $v$  und  $T$  zugleich gelten, und dass man nur zu bestimmten Werten dieser Grössen kommen kann, wenn man sie auf einen bestimmten Zustand (und streng genommen dann noch nur auf bestimmte thermodynamische Grössen, vergl. Nr. 38c) bezieht. Man kann also mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  bei einer Rechnung wie die von *van der Waals* günstigenfalls nur eine angenäherte Übereinstimmung mit der Beobachtung erwarten, bei der die Genauigkeit des Resultats von der Wahl der beiden Gebiete des Diagrammes abhängt<sup>185)</sup><sup>186)</sup>. Wenn man aber dement-

182) Dies wird besonders hervorgehoben von *Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper I, Braunschweig 1901, p. 419. Man sehe hierzu auch *van der Waals*, *Boltzmann* Festschrift 1904, p. 309. Vergl. Fussn. 185.

183) *J. D. van der Waals* [a] p. 102.

184) *J. D. van der Waals* [e] Mai 1880, p. 426. Ein anderes Beispiel guter Übereinstimmung Fussn. 201.

185) Im Falle des Äthylens fand *Kuenen* [c] p. 81, dass  $a_w$  und  $b_w$ , die die Isotherme bei  $20^\circ\text{C}$  recht gut darstellen, zu stark abweichenden Werten für die kritische Temperatur und den kritischen Druck führen.

Wenn quantitative Übereinstimmung in grösserer Annäherung erreicht ist, ist dies wohl besonders Umständen zuzuschreiben und ist dieselbe mit denselben  $a_w$ ,  $b_w$  und  $R_w$  in entlegenen Gebieten nicht mehr zu erhalten. Bisweilen sind die quantitativen Abweichungen sehr gross, z. B. *Riecke*, Ann. Phys. Chem. 54 (1895), p. 739. Vergl. übrigens *van der Waals* [e] Juli 1903, p. 86. Über die Notwendigkeit der Änderung von  $R_w$  bei sehr tiefen Temperaturen vergl. Fussn. 945.

Das Gesetz der Änderung von  $a_w$  und  $b_w$  zu suchen wurde schon bald eine besondere Aufgabe für das kryogene Laboratorium in Leiden (vergl. Nr. 21d und Fussn. 49).

186) Gar nicht ist diese Übereinstimmung zu bekommen bei den assoziierten Stoffen, vergl. z. B. die Berechnung von *Hall* über  $a_w$  für Alkohol Fussn. 343. Vergl. auch Fussn. 513.

sprechend auch  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  als Funktionen des Zustandes (Nr. 18c) hat auffassen müssen, so ist es aber bei der Verbesserung und Erweiterung der experimentellen Resultate immer deutlicher geworden, dass die Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  für die qualitative Darstellung der Eigenschaften des fluiden Zustandes merkwürdig geeignet ist<sup>187)</sup>. (Vergl. weiter Nr. 22). Quantitativ ist überhaupt bis jetzt nur die Vorhersagung der Eigenschaften eines Stoffes aus denen eines andern möglich. Das Gesetz der übereinstimmenden Zustände (Nr. 26), welches hierzu dient, ist merkwürdigerweise von *van der Waals* auch aus seiner Hauptzustandsgleichung mit konstanten  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$  gefunden.

20. Die Verflüssigung früher permanent genannter Gase. a) Unter der schnell wachsenden Zahl von Tatsachen und Ergebnissen, welche in den Arbeiten von *Andrews* und *van der Waals* (Nr. 16—19) ihren Ausgangspunkt finden, und bei deren Ermittlung die Theorie des letzteren Führerin war, ist die Verflüssigung früher permanent genannter Gase wohl eine der wichtigsten. Sie bildet das Gegenstück zu der mit grosser Anstrengung besonders von *Faraday* in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu Stande gebrachten Verflüssigung der koerziblen Gase (Nr. 15).

Schon *van der Waals*<sup>188)</sup> berechnete aus den Beobachtungen von *Regnault*<sup>146)</sup>, dass es bei der Verflüssigung der Luft darauf ankommen würde, dieselbe unter  $-158^\circ\text{C}$  abzukühlen. Eine vorläufige Bestätigung dieser Ansicht folgte bald. Bei der adiabatischen Abkühlung in Folge plötzlicher Entspannung des stark zusammengedrückten  $\text{O}_2$  (später auch  $\text{N}_2$ ) beobachtete *Cailletet*<sup>189)</sup> vorübergehend Nebelbildung und *Pictet*<sup>190)</sup> sah beim Ausströmen von Sauerstoff, der durch im luftleeren Raum verdampfendes  $\text{CO}_2$ <sup>191)</sup> (vergl. Nr. 15) abgekühlt und stark komprimiert war, in der freien Luft einen Teil des Strahls sich ebenfalls vorübergehend, „dynamisch“, verflüssigen<sup>192)</sup>. Die bei der Abkühlung erreichte Temperatur blieb aber unbekannt.

187) Man könnte dies die erste Annäherung nennen. Siehe auch das Urteil *Boltzmann's* [b] p. 13 und 154 und *D. Berthelot's* [a].

188) *J. D. van der Waals* [a] p. 109.

189) *L. Cailletet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1213; ausführlicher Ann. chim. phys. (5) 15 (1878), p. 132.

190) *R. Pictet*, Paris C. R. 85 (1877), p. 1214; ausführlicher Arch. d. sc. phys. et natur. (nouv. pér.) 61 (1878), p. 16.

191) Bei fortwährendem Betrieb mit einer *Kaskade von Zyklen mit Verdampfern*.

192) *M. Berthelot*. Paris C. R. 85 (1877), p. 1271.