

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_0382

LOG Titel: 24. Behauptete Unbestimmtheit gewisser fluider Zustände bei gegebenem p und T

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

24. **Behauptete Unbestimmtheit gewisser fluider Zustände bei gegebenem p und T .** Dass das Volumen einer gegebenen Gewichtsmenge in homogenem Gleichgewicht bei gegebenem p und T , wenn auch mehrdeutig, doch jedenfalls bestimmt ist, ist ein grundsätzlicher Teil der *van der Waals'schen* Anschauungen. Nach *de Heen*²³⁸⁾ wäre dasselbe aber in unmittelbarer Nähe vom kritischen Punkt auch noch — ob vorübergehend ist nicht klar ausgesprochen — abhängig von dem Verhältnis, in dem die Substanz vor der letzten Erwärmung bis über die kritische Temperatur in flüssiger und gasförmiger Phase geteilt war. Ref. scheinen die vorliegenden Untersuchungen²³⁹⁾ ganz ungenügend, um Zweifel an der Richtigkeit der *van der Waals'schen* Anschauung zuzulassen. Dass eine gewisse Zeit notwendig ist, bevor sich der von *van der Waals* gedachte Gleichgewichtszustand in jedem Volumenelement für sich nach irgend einer Änderung einstellt, scheint à priori nicht zu bezweifeln, nur scheint diese Zeitdauer bei reinen und einer chemischen Zersetzung nicht unterliegenden Stoffen kleiner als die, welche notwendig ist, um Druck- und Temperaturgleichgewicht zwischen

vergl. Fussn. 238 und Fussn. 563), oder *Liquidonen* und *Gasonen* (*Traube*, vergl. Fussn. 498 und 1065), wird zwar von diesen Forschern notwendig geachtet für die Erklärung verschiedener Verhältnisse (für die experimentellen Grundlagen dieser Theorien vergl. aber Fussn. 239), ist aber nicht zu einer Zustandsgleichung gearbeitet. (Vergl. weiter Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 31).

238) *P. de Heen*. Bull. Acad. Roy. de Belg. (3) 31 (1896), p. 147.

239) Für eine Übersicht derselben siehe *E. Mathias* [g] p. 19 u. f., *Winkelmann's* Handbuch der Physik III 2te Aufl. Leipzig 1906, p. 837, *J. P. Kuenen* [c], *G. H. Fabius*, Diss. Leiden 1908, wozu noch zu erwähnen *F. B. Young*, Phil. Mag. (6) 20 (1910), p. 793. Die besonders charakteristischen Versuche von *Galitzine*, von *de Heen* und von *Teichner* wurden genügend widerlegt (*de Heen* gibt dies, Bull. Acad. Roy. de Belg. Classe d. Sc. 1907, p. 859, für reine Stoffe zu) von denen von *J. P. Kuenen*, Leiden Comm. Nr. 8 (1893), 11 (1894), von *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 68 (1901), und von demselben und *G. H. Fabius*, Leiden Comm. Nr. 98 (1907), vergl. auch *W. H. Keesom* [a] p. 50, indem die *abnormalen Erscheinungen beim kritischen Punkt* Temperaturunterschieden und nicht gleichgewichtsmässiger, erst durch lange dauernde Diffusion [nach *Gouy*, Paris C. R. 116 (1893), p. 1289, mehrere Tage, vergl. *P. Duhem*, Paris C. R. 134 (1902), p. 1272] sich ausgleichender Verteilung kleiner Quantitäten Beimischung [für den Einfluss dieser vergl. die Berechnungen von *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 10 (1904), vergl. weiter Nr. 67e] zugeschrieben werden (vergl. Fussn. 572). Auch die von *W. P. Bradley*, *A. W. Browne* und *C. F. Hale*, Phys. Rev. 27 (1908), p. 90, beobachteten Erscheinungen sind hierauf zurückzubringen.

Nach den statistischen Betrachtungen Nr. 46 u. f. ist der Zustand streng genommen von der Molekülzahl abhängig, bei grosser Zahl aber nur äusserst wenig.

den verschiedenen Volumenelementen herzustellen²⁴⁰), so dass sie durch die Beobachtungen nicht festgestellt werden kann.

25. Die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische²⁴¹). a) *Van der Waals*²⁴²) hat seine Zustandsgleichung erweitert für binäre Gemische. Für solche mit dem molekularen Gehalt x an der Komponente mit dem Molekulargewicht M_a , und $y = 1 - x$ an der Komponente mit dem Molekulargewicht M_b (Nr. 1c), wird dieselbe²⁴³):

$$p = \frac{R_{w\ominus} T}{v_{\ominus} - b_{w\ominus} x} - \frac{a_{w\ominus} x}{v_{\ominus}^2} \quad (14)$$

$$\text{mit } a_{w\ominus} x = a_{w\ominus aa} x^2 + 2a_{w\ominus ab} x(1-x) + a_{w\ominus bb} (1-x)^2 \quad (15)$$

und nach *Lorentz*²⁴⁴)

$$b_{w\ominus} x = b_{w\ominus aa} x^2 + 2b_{w\ominus ab} x(1-x) + b_{w\ominus bb} (1-x)^2, \quad (16)$$

240) *E. Mathias*, J. de phys. (4) 2 (1903), p. 172, nimmt an, dass eine längere Zeit notwendig ist, um liquidogene in gasogene Moleküle zu dissoziieren. [Vergl. *Ph. Kohnstamm*, J. chim. phys. 3 (1905), p. 694]. Es würde demnach in die Änderung einer Phase eine Reaktionszeit zu konstatieren und Dampf und Flüssigkeit als chemisch verschiedene (vergl. *Nernst* [c] p. 38 und 286) Phasen, wie etwa allotrope Modifikationen, zu betrachten sein. Diese, nach Ansicht von Ref. notwendige, Konsequenz wird nicht gezogen. Von unseren Betrachtungen sind derartige Reaktionen ausgeschlossen.

241) Wir behandeln die Gemische (vergl. Nr. 1c) nur insoweit sie für die Kenntnis der Zustandsgleichung und ihre graphische Behandlung bis jetzt in Betracht gezogen sind (vergl. Nr. 33b, Abschn. IVb und Nr. 75). Weiter sei für ternäre und quaternäre Gemische auf die Arbeiten *Schreinemakers*'s, ZS. physik. Chemie 22 (1897) u.s.w., *H. W. Bakhuis Roozeboom* [c]; *J. D. van der Waals* [e] Febr.—Juni 1902, p. 544, 665, 862, 88, 224, vergl. auch *B. M. van Dalfsen*, Diss. Amsterdam 1906, verwiesen, für binäre Gemische weiter *J. D. van der Waals* [b] und viele Art. in Amst. Akad. Versl., vergl. auch Rapports congr. internat. de phys. Paris 1900, t. 1, p. 583, *J. P. Kuenen* [b], wohin wir auch für die sämtliche Litteratur verweisen, *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b].

242) *J. D. van der Waals*, Théorie moléculaire d'une substance composée de deux matières différentes, Arch. Néerl. 24 (1890), p. 1. Aufgenommen in *van der Waals* [b].

243) Die Notwendigkeit, das theoretische Normalvolumen als Volumeneinheit zu Grunde zu legen, wurde betont von *J. E. Verschaffelt*²⁵), vergl. auch *J. D. van der Waals* [b] p. 79 und diesen Art. Fussn. 4.

244) *H. A. Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 127. *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 95, berechnete für harte kugelförmige Moleküle und *van der Waals*'sche Kräfte (Nr. 30d) den zweiten Stosskoeffizienten ϕ_{s2x} (Nr. 30b, vergl. Nr. 40a); *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1908, p. 107, kam zu demselben Resultat nach der *Gibbs*'schen Methode (Nr. 46c); dieser Koeffizient wurde aber noch nicht geprüft.