

## 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\_0383

**LOG Titel:** 25. Die van der Waalssche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische

**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)

den verschiedenen Volumenelementen herzustellen<sup>240</sup>), so dass sie durch die Beobachtungen nicht festgestellt werden kann.

25. Die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische<sup>241</sup>). a) *Van der Waals*<sup>242</sup>) 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 dieselbe<sup>243</sup>):

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

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

und nach *Lorentz*<sup>244</sup>)

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

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*<sup>25</sup>), 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  $\phi_{s2x}$  (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.

wo die Grössen  $a_{wab}$ ,  $b_{wab}$  sich auf die gegenseitige Wirkung der Moleküle beider Komponenten beziehen <sup>245</sup>), und  $a_{waa}$ , . . .  $b_{wbb}$  die Grössen  $a_w$ ,  $b_w$  für die Komponenten für sich darstellen <sup>246</sup>). Die Gleichung wurde in erster Reihe zur Ableitung (Nr. 3c) der Koexistenzbedingungen (siehe hierfür Abschn. IVb) aufgestellt. Wir wollen hier nur die von der Gleichung unmittelbar dargestellten homogenen Zustände ins Auge fassen. *Van der Waals* hat dieselben später <sup>247</sup>) einer Untersuchung unterzogen und dabei aus der Zustandsgleichung ein paar Annäherungsgesetze abgeleitet, die er an den Messungen von *Kuenen*, *Verschaffelt* und *Quint* <sup>248</sup>) prüfte. Er leitete aus der Zustandsgleichung in erster Annäherung (Beschränkung in der Entwicklung nach  $v^{-1}$  auf das Glied mit  $\Phi_{s1}$  Nr. 30b) ab, dass die Abweichungen vom *Dalton*'schen Gesetze (Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22, V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 4):  $p_a \left( \frac{v}{x}, T \right) + p_b \left( \frac{v}{1-x}, T \right) - p_x(v, T)$  (die *Druckkontraktion*, weil die Glieder  $p_a$  und  $p_b$  die Drucke der Komponenten bei den angegebenen Werten von Volumen und Temperatur, die *Partialdrucke*,  $p_x$  den Druck des Gemisches darstellt), denselben Verlauf und dieselbe Grössenordnung haben als die Abweichungen vom *Boyle*'schen Gesetz bei den Komponenten, sodann dass die von *Amagat* <sup>249</sup>) aufgestellte Regel:  $x v_a T_p + (1-x) v_b T_p - v_x T_p$  (die *Volumkontraktion*) = 0, oder die von *van der Waals* selbst aufgestellte:  $p_x v T = x p_a v T + (1-x) p_b v T$  (ein Stoff übt in einem Gemisch denselben Druck aus wie wenn die Moleküle der andern

245) Für harte Kugel wäre  $2b^{1/2} w_{\Theta ab} = b^{1/2} w_{\Theta aa} + b^{1/2} w_{\Theta bb}$ . Für qualitative Rechnungen wurde manchmal  $2b_{w\Theta ab} = b_{w\Theta aa} + b_{w\Theta bb}$ , daher  $b_{w\Theta x} = b_{w\Theta aa} x + b_{w\Theta bb} (1-x)$ , und  $a^2_{w\Theta ab} = a_{w\Theta aa} \cdot a_{w\Theta bb}$  [*B. Galitzine*, Ann. Phys. Chem. 41 (1890), p. 770, *D. Berthelot*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1703, 1857] gesetzt [vergl. auch *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 11 (1906)]. Diese Beziehungen werden aber von der Erfahrung nicht verifiziert (vergl. *J. D. van der Waals*, Paris C. R. 126 (1898), p. 1856, und [e] Febr. 1907, p. 696).

246) In den *van der Waals*'schen und diesen direkt sich anschliessenden Arbeiten werden diese Grössen durch  $a_1$  oder  $a_{11}$ ,  $a_{12}$ ,  $a_3$  oder  $a_{23}$ , bzw.  $b_1$  u. s. w., angegeben. Wir werden weiter abkürzen zu  $a_{waa}$  u. s. w.; ebenso wird  $a_{w\Theta x}$  u. s. w. abgekürzt zu  $a_{wx}$ ,  $b_{wx}$ ,  $R_{wx}$ .

247) *J. D. van der Waals* [e] Nov., Dez. 1898, März 1899, p. 239, 281, 469, [b] p. 53—89.

248) *J. P. Kuenen* [a]. *J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Nr. 45 (1898), 47 (1899); Diss. Leiden (Dordrecht) 1899. *N. Quint Gzn*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1899, p. 57; Diss. Amsterdam 1900. Vergl. *J. D. van der Waals* [b] p. 53.

249) *E. H. Amagat*. Paris C. R. 127 (1898), p. 88.  $v_a$  und  $v_b$  beziehen sich auf dieselbe Molekülzahl wie  $v_x$ , also  $v_{x=1} = v_a$ .

Komponente durch eigene Moleküle ersetzt wären), relativ beträchtlich kleinere Abweichungen von dem wirklichen Verhalten wie das *Dalton'sche* Gesetz aufweisen <sup>250</sup>).

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt  $T_{kx}$ ,  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$  im Isothermen-  
diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammen-  
setzung <sup>251</sup>) [Nr. 9b, für die Hauptzustandsgleichung mit von  $v$  und  $T$   
unabhängigen  $a_{wx}$ ,  $b_{wx}$  und  $R_{wx}$  werden  $T_{kx}$ ,  $p_{kx}$ ,  $v_{kx}$  durch Gl. (9) bestimmt  
mit  $a_{wx}$ ,  $b_{wx}$ ,  $R_{wx}$  <sup>246</sup>) statt  $a_w$ ,  $b_w$ ,  $R_w$ ], fällt im Allgemeinen in das  
unstable Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung  
verloren <sup>252</sup>). Für dessen Bedeutung für das Gesetz korrespondirender  
Zustände vergl. Nr. 26c.

**b) Van der Waals' Gesetz der korrespondirenden Zustände.**

26. Die *reduzierte thermische Zustandsgleichung*. a) Indem *van der Waals* <sup>253</sup>) in Gl. (6) für einen einkomponentigen Stoff mit den  
kritischen Grössen  $p_k$ ,  $T_k$ ,  $v_k$  die durch

$$p = \frac{p}{p_k}, \quad t = \frac{T}{T_k}, \quad v = \frac{v}{v_k} \quad (17)$$

definirten <sup>254</sup>), von den gewählten  $p$ ,  $v$ ,  $T$ -Einheiten unabhängigen Grössen:  
*reduzierten Druck*, *reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* ein-  
führte, erhielt er mit Gl. (9):

$$\left( p + \frac{3}{v^2} \right) (3v - 1) = 8t. \quad (18)$$

Es ergab sich seine *reduzierte Zustandsgleichung* also als unab-  
hängig von der Natur des betreffenden Stoffes. Wenn man den Druck  
in Teilen des kritischen Druckes, das Volumen in Teilen des kritischen  
Volumens und die absolute Temperatur in Teilen der kritischen abso-  
luten Temperatur ausdrückt, so wird nach dieser Ableitung die Zustands-

250) Für die weitere Diskussion vergl. *van der Waals* Fussn. 247. Vergl. auch  
*J. E. Verschaffelt*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 13 (1906).

251) Kürzer: *isomignischer kritischer Punkt*. Auch wohl *kritischer Punkt für das  
homogene Gemisch*, von *J. P. Kuenen* [b] p. 75 *einheilicher kritischer Punkt* genannt.

252) Eine Ausnahme vergl. *van der Waals* [a] p. 116/117. Vergl. Nr. 67b.

253) *J. D. van der Waals*. Onderzoekingen omtrent de overeenstemmende eigen-  
schappen der normale verzadigden-damp- en vloeistofflijnen u.s.w. Over de coefficienten  
van uitzetting en van samendrukking u.s.w. Amsterdam Akad. Verh. 1880. Weiter  
[a] p. 137.

254)  $V$  entspricht in reduzierten Grössen  $\mathfrak{V} = V/v_k$  (vergl. Nr. 64).

*Van der Waals* wird zu dieser folgenreichen Substitution wohl dadurch ge-  
kommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der ver-  
schiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um  
Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).