

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

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

25. Die van der Waals'sche Hauptzustandsgleichung für binäre Gemische ²⁴¹). 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 dieselbe ²⁴³):

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

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

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.

wo die Grössen a_{wab} , b_{wab} sich auf die gegenseitige Wirkung der Moleküle beider Komponenten beziehen ²⁴⁵), und a_{waa} , . . . b_{wbb} die Grössen a_w , b_w für die Komponenten für sich darstellen ²⁴⁶). 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 ²⁴⁷) einer Untersuchung unterzogen und dabei aus der Zustandsgleichung ein paar Annäherungsgesetze abgeleitet, die er an den Messungen von *Kuener*, *Verschaffelt* und *Quint* ²⁴⁸) prüfte. Er leitete aus der Zustandsgleichung in erster Annäherung (Beschränkung in der Entwicklung nach v^{-1} auf das Glied mit Φ_{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* ²⁴⁹) 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: $p_x v T = x p_{av} T + (1-x) p_{bv} T$ (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. Kuener* [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 ²⁵⁰).

b) Der von Gl. (10) bestimmte Punkt T_{kx} , p_{kx} , v_{kx} im Isothermen-diagramm für Gemische, der kritische Punkt bei ungeänderter Zusammensetzung ²⁵¹) [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} ²⁴⁶) statt a_w , b_w , R_w], fällt im Allgemeinen in das instabile Gebiet und hat daher seine direkte experimentelle Bedeutung verloren ²⁵²). 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* ²⁵³) 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 ²⁵⁴), von den gewählten p , v , T -Einheiten unabhängigen Grössen: *reduzierten Druck*, *reduzierte Temperatur* und *reduziertes Volumen* einführte, 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 unabhängig 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 absoluten 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 *einheitlicher 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 eigenschappen 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 gekommen sein, dass er die Zustände suchte, für welche die Abweichungen der verschiedenen Stoffe von seiner Zustandsgleichung Gl. (6) zu vergleichen wären, um Gesetzmässigkeiten zu zeigen (vergl. Fussn. 258).