

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_0432

LOG Titel: 65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen

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 there 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

65. Die Darstellung der Abweichungen von der Korrespondenz der Energieflächen. Bis jetzt haben wir (Fig. 31—39) nur durch Annahme der thermischen Zustandsgleichung und der kalorischen Grundgleichung nach Nr. 58a schematisirte Figuren betrachtet. Die der Wirklichkeit entsprechenden reduzierten *Gibbs'schen* Flächen für normale Stoffe im Fluidgebiet, welche mit Hülfe der reduzierten speziellen empirischen Zustandsgleichungen (Nr. 36) und mit dem experimentellen γ_{vA} nach Nr. 55 und 56 konstruirt werden, unterscheiden sich, vergl. Nr. 63, 1. durch Differenzen der Leitkurve, die nicht nur mit dem Wert (wie in Nr. 63 allein berücksichtigt wurde), sondern auch mit der Änderung von κ_A mit der Temperatur zusammenhangen, 2. durch Differenzen der, jetzt als sich mit der Temperatur kontinuierlich ändernd aufzufassenden, beschreibenden Kurve, die mit den Deviationsfunktionen (Nr. 38) zusammenhangen und bei den verschiedenen Stoffen für jede Temperatur im Allgemeinen etwas verschieden sind.

Die von *van der Waals* auf Grund der Kompressibilität des Moleküls (Nr. 43b) gebrachte Verbindung zwischen κ_A und Eigentümlichkeiten der thermischen Zustandsgleichung (vergl. auch Nr. 57c) wird also hier einen Zusammenhang zwischen den unter 1. und 2. genannten Differenzen bedingen, die besonders im Lichte der *Einstein-Nernst'schen* Untersuchungen (vergl. Nr. 43d und 57f) wichtig geworden ist.

Man kann eine Darstellung der unter 2. genannten, also nur von der thermischen Zustandsgleichung abhängigen Differenzen für sich, bekommen, indem man die jetzt mit der Temperatur sich etwas verändernden Isothermen im u_1, s_1, v -Diagramm (Nr. 63b) von einer für alle Stoffe fest angenommenen reduzierten Leitlinie aus darstellt. Es sind dann diese Flächen besonders geeignet, die aus den Deviationsfunktionen (Nr. 38) hervorgehenden Abweichungen von der Korrespondenz (Abschnitt VIB) der Dampfspannungen, Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichten, des *Cailletet-* und *Mathias'schen* Durchmessers, der Verdampfungswärmen, sowie der isothermen Unterschiede in den spezifischen Wärmen zusammenzufassen und in dem Formunterschied der in dieser Weise erhaltenen Konnodalen sehr deutlich zur Anschauung zu bringen. Der Nr. 34c behandelte Einfluss der kritischen Temperatur auf das Verhalten zum Korrespondenzgesetz würde hier dadurch zum Ausdruck

Hauptzustandsgleichung mit konstanten a_w, b_w und R_w und $\gamma_{vA} = \text{konst. von } A$. *Fliegner*, Zürich Vierteljahrsschr. naturf. Ges. 55 (1910), p. 203, gezeichneten, Isenthalpen darstellen.

kommen, dass die Flächen und ihre Konnodalen eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation aufweisen.

Statt dieser reduzierten Flächen und dieser reduzierten Konnodalen kann man auch die Flächen selbst in einer Flächenschaar und die Konnodalen selbst mit (behufs Angabe der Temperaturen) den Leitlinien, welche für jeden Stoff der angenommenen gemeinsamen reduzierten entsprechen, in einer Konnodalenschaar darstellen. Dieselben zeigen dann, abgesehen von den den Werten von p_k und T_k entsprechenden Dilatationen, ebenfalls eine nach der kritischen Temperatur fortschreitende Deformation.

b) Thermodynamische Flächen für mehrkomponentige und für assoziierte Stoffe.

66. Die *van der Waals'sche* ψ -Fläche für binäre Gemische. a) Nachdem *van der Waals* durch seine Theorie der binären Gemische²⁴²) die Bedeutung der graphischen Behandlung der Koexistenzbedingungen verschiedener Phasen mittels der \mathfrak{F}_{vTx} , v , x -Fläche (weiter abgekürzt zu ψ -Fläche) hervorgehoben hat, sind diese graphischen Methoden mittels des Modells (Nr. 8f) für die Behandlung der mehrkomponentigen Stoffe von besonderer Wichtigkeit geworden. In der Tat sind die *Gibbs'schen* Tangentialflächen (Nr. 10) besonders geeignet, für die mehrkomponentigen Stoffe das Kontinuitätsprinzip zum Ausdruck zu bringen, indem sie die manchmal verwickelten Verhältnisse besonders klar vor Augen führen (vergl. Nr. 6b). Für die zahlenmäßige Ableitung der Koexistenzbedingungen aus der Zustandsgleichung ist sogar das realisierte Modell ein im Allgemeinen fast unumgängliches Hilfsmittel⁷⁰⁸) (für einkomponentige Stoffe reichen Konstruktionen an ebenen Kurven aus, vergl. Nr. 64a). Und weil die Koexistenzbedingungen für die Prüfung der Zustandsgleichung ein sehr scharfes Kriterium geben, werden die Flächendarstellungen für die Kenntnis derselben, und besonders für Aufklärung über die Bedeutung von a_{wab} und b_{wab} (Nr. 25 und Fussn. 246) mehr und mehr an Bedeutung gewinnen.

b) Von den Tangentialflächen für zweikomponentige Stoffe⁹⁸) kommt vor allen die *van der Waals'sche* ψ -Fläche in Betracht⁷⁰⁹), deren

708) Für graphische Methoden in der Ebene vergl. Nr. 67c. Die zu ihrer Anwendung nötigen Kurven verlangen aber, wenn nicht vom Modell abgeleitet, verwickelte Rechnungen.

709) Weil sie als Projektion das für die Beurteilung der koexistierenden Phasen wichtige v , x -Diagramm liefert.